

# Robuste Schichten aus Himbeerparkeln

neue Wege zu selbstreinigenden Oberflächen



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

## Dissertation

vorgelegt von


**Dipl.-Ing. Christian Schrautzer**

aus Frankfurt a. M.

Referent:	Prof. Dr. M. Rehahn
Korreferent:	PD Dr. G.P. Hellmann
Tag der Einreichung:	17. Oktober 2012
Tag der mündlichen Prüfung:	04. Februar 2013

Darmstadt 2013

**D 17**



---

Diese Arbeit wurde von Oktober 2008 bis Juli 2012 unter der Leitung von Prof. M. Rehahn am Deutschen Kunststoff-Institut in der Abteilung Hochleistungspolymere angefertigt.

---

# Danksagung

Herrn Prof. Dr. M. Rehahn und Herrn Dr. G.P. Hellmann danke ich dafür, dass ich diese Arbeit am Deutschen Kunststoff-Institut durchführen konnte.

Frau Dr. E. Hellmann danke ich für die praktischen Hilfestellungen und die spannenden Diskussionen, die oft neue Ideen und Strategien hervorbrachten.

Besonders möchte ich Frau Ulrike Kunz danken, die die hochaufgelösten raster-elektronenmikroskopischen Aufnahmen dieser Arbeit anfertigte.

Allen Kollegen am Deutschen Kunststoff-Institut danke ich für die ihre stetige Hilfsbereitschaft und das gute Arbeitsklima. Ich habe hier viele Freundschaften geschlossen.

Insbesondere danke ich Jens Eckerich für die vielen kreativen Gespräche und seine tatkräftige Unterstützung. Ebenfalls möchte ich allen Studenten danken, die engagiert an Teilen dieser Arbeit mitgewirkt haben: Florian Bärmann, Oliver Grimm, Tobias Hillebrand, Jutta Plößer und Kamran Riazzi.

Marco Marchegiani danke ich speziell für seine tatkräftige Unterstützung bei den Synthesen und Thomas Portl für vielfache Hilfestellungen.

Über alles danke ich meiner Frau Katrin für die große Unterstützung während des Studiums und der Promotionszeit, meinen Eltern, die mir das Studium ermöglichten und es immer begleitet haben sowie meinem Bruder für seine unerschütterliche Zuversicht.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Benetzung von Oberflächen</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>Ultrahydrophobe Oberflächen</b>	<b>10</b>
<b>4</b>	<b>Himbeerstrukturen</b>	<b>14</b>
4.1	Stand der Technik	15
4.2	Ziel	18
<b>5</b>	<b>Silikaperlen und ihre Himbeerpartikel</b>	<b>22</b>
5.1	Industrielle Verfahren für SiO <sub>2</sub> -Pulver	22
5.2	Chemie der Kieselsäureester	24
5.3	Sol-Gel-Prozess für SiO <sub>2</sub> -Perlen	25
5.4	Stöberprozess	27
5.5	Organosilane	36
5.6	Mikrohimbeerpartikel	37
<b>6</b>	<b>Schichten</b>	<b>44</b>
6.1	Benetzung	44
6.2	Modelle	48
6.3	Oberflächenbehandlungen	49
6.4	Schichten aus einfachen Kugeln	54
6.5	Mikrohimbeerschichten	56
6.6	Selbstaüberung	64
6.7	Abrieb	66
6.8	Rauigkeit	67
<b>7</b>	<b>Melaminperlen und ihre Himbeerpartikel</b>	<b>68</b>
7.1	MF-Kondensation	69
7.2	Makrohimbeerpartikel	75
<b>8</b>	<b>Stabilisierte Makrohimbeerpartikel</b>	<b>78</b>
8.1	Kernwachstum	80
8.2	SiO <sub>x</sub> -Hülle	82
8.3	Stabile Schichten	87
<b>9</b>	<b>Composite</b>	<b>92</b>

---

<b>10</b>	<b>Schleuderschichten der Makrohimbeerpartikel</b>	<b>97</b>
10.1	Schichten aus Perlen	99
10.2	Schichten aus unstabilisierten Himbeerpartikeln	101
10.3	Schichten aus stabilisierten Himbeerpartikeln	103
<b>11</b>	<b>Zusammenschau</b>	<b>108</b>
<b>12</b>	<b>Experimente</b>	<b>110</b>
12.1	Chemikalien	111
12.2	Synthesen	113
12.3	Schichten	120
12.4	Oberflächenbehandlungen	126
12.5	Analysen	127
12.6	Charakterisierung/Messmethoden	128
<b>13</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>132</b>
<b>14</b>	<b>Abbildungen</b>	<b>146</b>
<b>15</b>	<b>Tabellen</b>	<b>149</b>

---

# Abkürzungen und Symbole

APS	3-Aminopropyltrimethoxysilan
c	Konzentration [g/L]
CNT	Kohlenstoffnanoröhrchen
CVD	chemische Gasphasenabscheidung
$\delta$	Schalendicke
D	Partikeldurchmesser
D <sub>Z</sub>	Zieldurchmesser
EtOH	Ethanol
f	Anteil der Luftfläche
$\gamma_s$	Oberflächenspannung der Flüssigphase
$\gamma_l$	Oberflächenspannung der Festphase
$\gamma_{ls}$	Grenzflächenspannung flüssig/ fest
GC	Gaschromatograph(ie)
Gew%	Gewichtsprozent
GPS	3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan
IR	Infrarot
k	Geschwindigkeitskonstante
lbl	layer-by-layer
m <sub>I</sub>	eingesetzte TEOS-Masse Stufe 1
m <sub>II</sub>	eingesetzte TEOS-Masse Stufe 2
MF	Melamin-Formaldehyd
mol%	Stoffmengenanteil
MPTTS	3-Methacryloxypropyltris(trimethylsiloxy)silan
N	Hexylamin
NO	Butan-2-ol-hexylamin
O	Epoxybutan
OO	1,2-Butandiol
ONO	Dibutan-2-ol-hexylamin
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PECVD	Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung

---

PEO	Polyethylenoxid
PFOS	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltrichlorosilan
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung
PVP	Polyvinylpyrrolidon
$\rho$	Dichte
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
r	Rauigkeitsfaktor
SAN	Styrol-Acrylnitril
sccm	Standardkubikzentimeter pro Minute (T = 273,15 K, p = 1013,3 hPa)
SiO <sub>x</sub>	Silika
$\Delta\theta$	Kontaktwinkelhysterese
$\theta$	Kontaktwinkel
$\theta_{\text{front}}$	Vorschubwinkel
$\theta_{\text{back}}$	Rückzugswinkel
$\theta_s$	Kontaktwinkel für eine glatte Fläche
t	Zeit
t <sub>0</sub>	Startzeit
t <sub>1/2</sub>	Halbwertszeit
t <sub>∞</sub>	Endzeit
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TMMA	Trimethylolmelamin
TMMAE	Trimethylolmelamintriester
TMOS	Tetramethylorthosilikat
UV	Ultraviolett
V	Volumen
W	Wasser

---

# 1 Einleitung

Hygiene und Sauberkeit dürfen zu den Eckpfeilern der modernen Kultur gezählt werden. Ihnen ist zu verdanken, dass die Menschen heute von vielen, von Schmutz und Unrat eingeschleppten Krankheiten verschont bleiben, weshalb sie gesünder und länger leben. Darüber hinaus ist es aber auch zu einem allgemeinen Lebensgefühl geworden, sauber und gepflegt zu sein, vor allem in der städtischen Welt, wo sehr viele Menschen auf engem Raum miteinander leben.

Dementsprechend groß ist der Aufwand für das ständige Säubern und Reinigen von Oberflächen aller Art. Ganze Gewerbezweige widmen sich diesen Aktivitäten. In der Medizin, im Sanitärbereich, in der Kosmetik und bei den Lebensmitteln ist der Nachweis eines hohen Hygienestandards unerlässlich. Dieser wird inzwischen aber auch in anderen Bereichen erwartet, insbesondere in solchen mit Kundenkontakt, etwa im Handel und in Gaststätten. Der hohe Stellenwert von Hygiene und Sauberkeit schlägt sich auch in einem enormen Aufwand für Reklame nieder.

Allerdings kommt die allseitige Säuberung die Gesellschaft teuer. Zudem kommt der Mensch ständig mit Putz- und Reinigungsmitteln in Kontakt, was auf die Dauer Krankheiten und Allergien auslösen kann. Deshalb hält sich der *Traum der Sauberkeit ohne Aufwand, also der Selbstreinigung*.

Vorbilder selbstreinigender Oberflächen sind in der Natur zu finden. Viele Pflanzen schützen sich vor übermäßiger Verschmutzung, um Stoffwechsel und Photosynthese ihrer Blätter aufrecht zu halten (Abb. 1.1). Die Blattoberflächen sind so strukturiert, dass sie ein außerordentliches Benetzungsverhalten ausweisen: Wassertropfen haften auf ihnen nicht. Sie ziehen sich vielmehr zu fast perfekten Kugeln zusammen und rollen leicht vom Blatt ab, wobei sie jeglichen Schmutz mitnehmen (Abb. 1.2). Im Regen wäscht sich das Blatt sozusagen selbst.

Oberflächen mit diesem Selbstreinigungseffekt sind stets mikroskopisch strukturiert. Sie werden als *ultrahydrophob* klassifiziert, womit betont werden soll, dass sie wasserabweisender sind als selbst die hydrophobsten glatten Oberflächen.



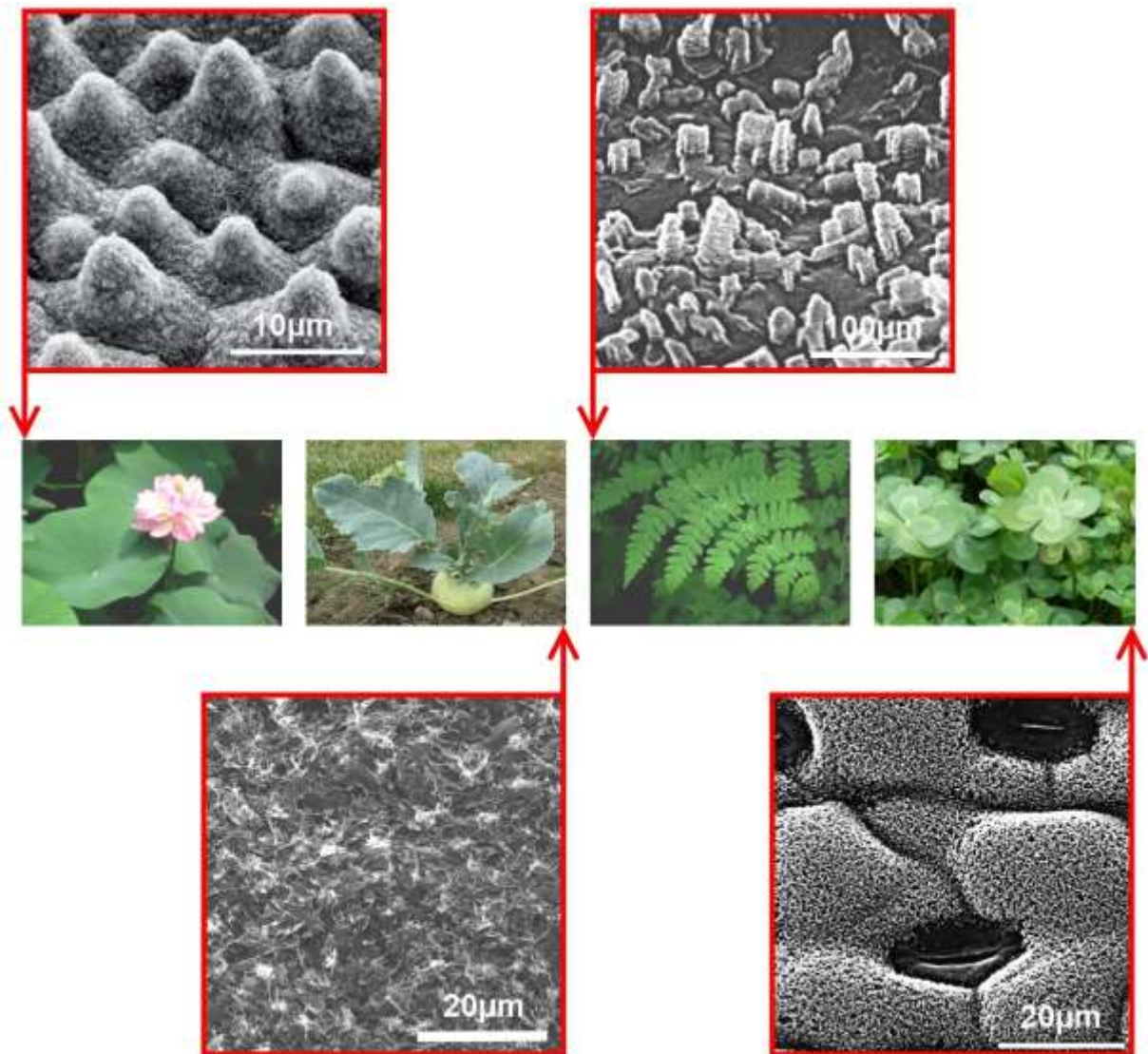


Abb. 1.1. Beispiele selbstreinigender Pflanzenblätter<sup>[1-3]</sup>

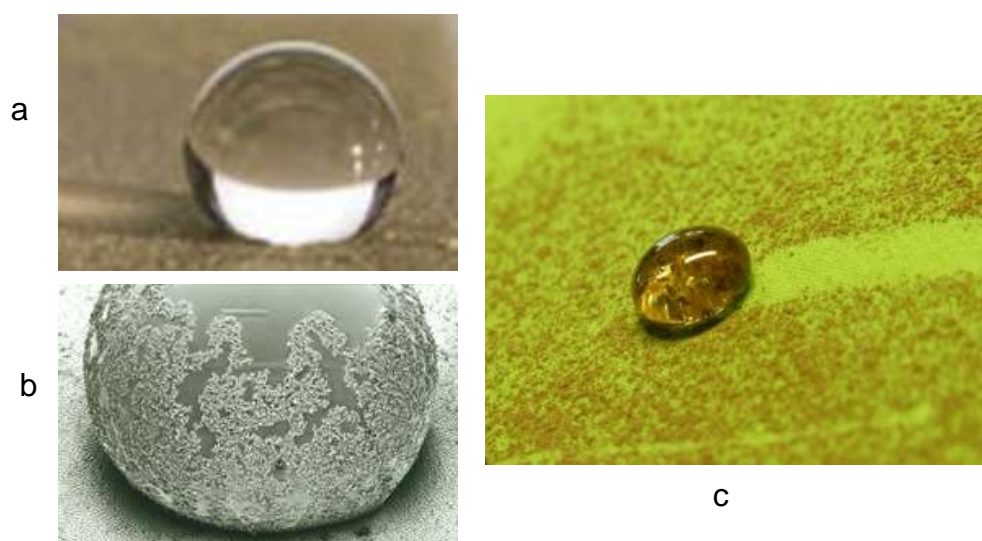


Abb. 1.2. Wassertropfen auf Lotusflächen: (a) auf glatter Fläche, (b) mit aufgenommenen Rußpartikeln und (c) mit gereinigter Rollspur

Als erster Wissenschaftler beschrieb W. Barthlott 1958 diesen Selbstreinigungseffekt unter anderem für den Lotus (*Nelumbo nucifera*), nach dem er trotz des bestehenden Markenschutzes oft als *Lotus-Effekt*® bezeichnet wird<sup>[3]</sup>. Das Lotusblatt ist von mikroskopischen Noppen besetzt, die ein Geflecht nanoskopischer Wachshärchen tragen (Abb. 1.3). Dieser doppelskaligen mikro-nanoskopischen Struktur ist die Selbstreinigung durch Wasser zuzuschreiben<sup>[1]</sup>. Abb. 1.4 zeigt ähnliche Blattstrukturen.

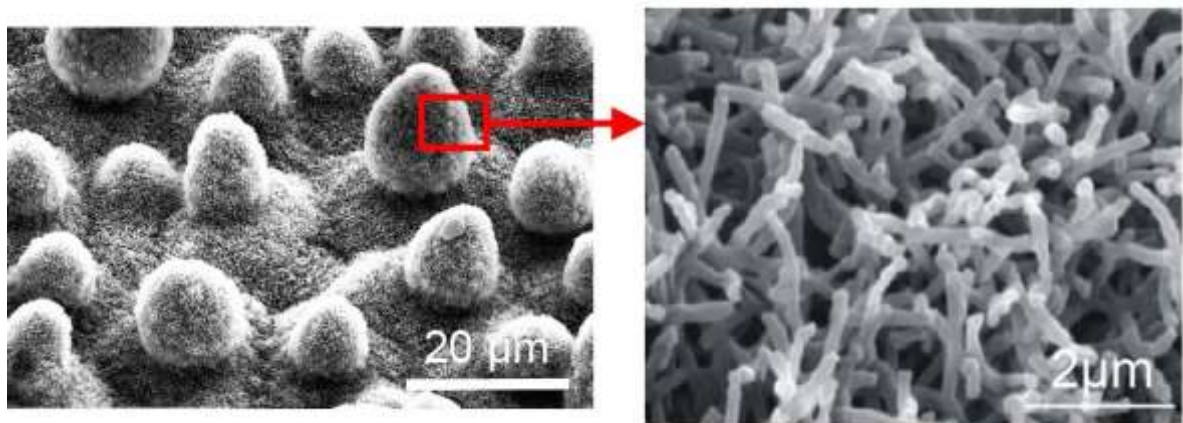


Abb. 1.3. Lotusblatt: (a) Noppen, (b) epicuticulare Feinstruktur<sup>[3]</sup>

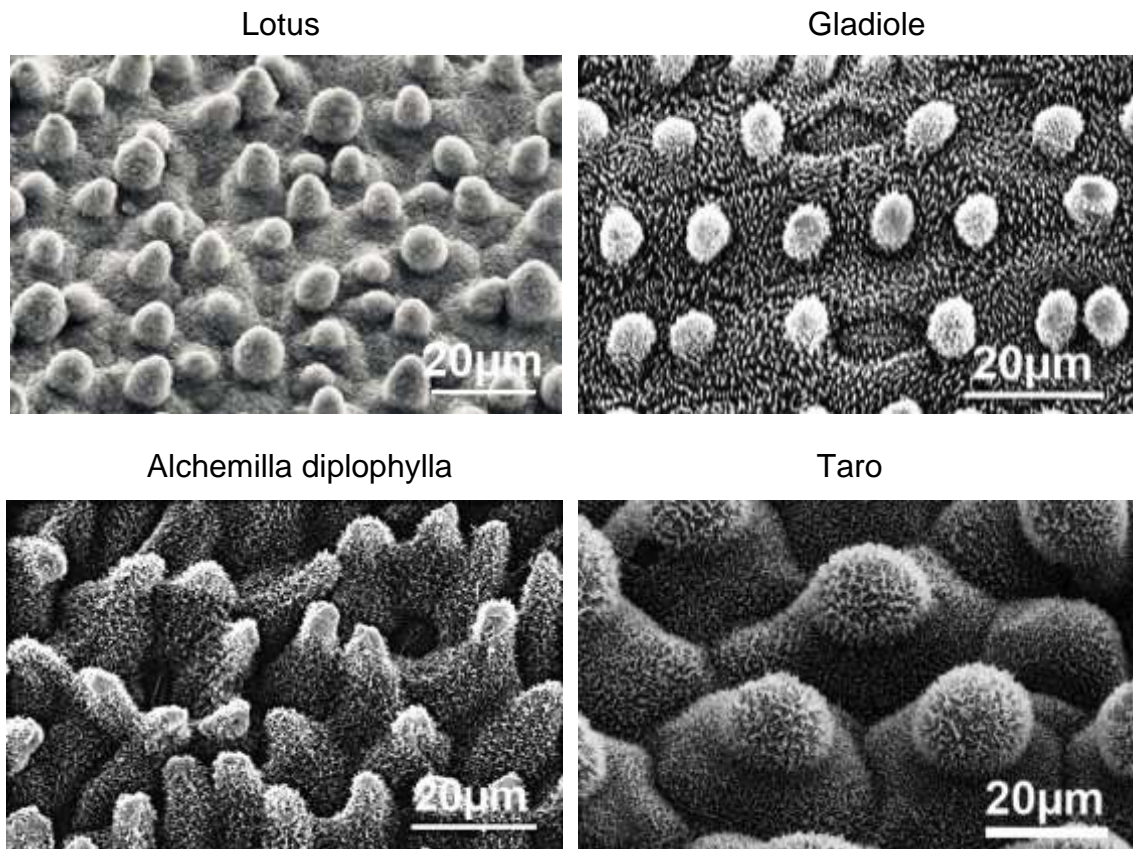


Abb. 1.4. Blattstrukturen des Lotus-Typs<sup>[3,4]</sup>

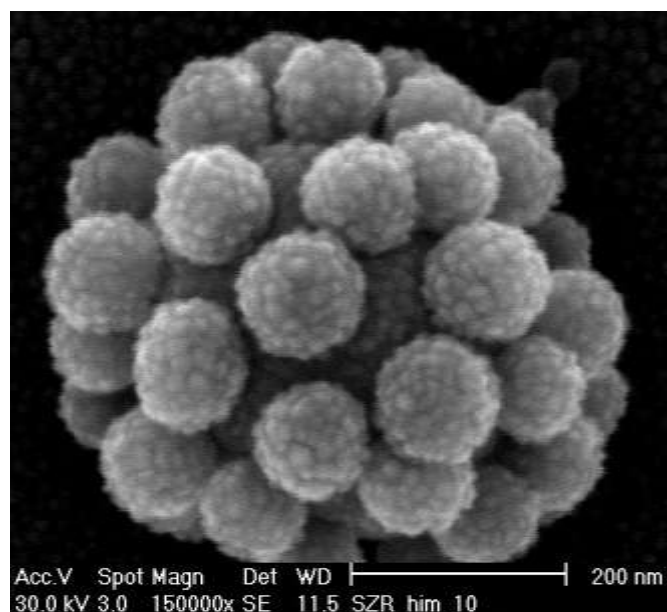
---

In den letzten zwei Dekaden wurde intensiv auf dem Thema des Nachstellens des Lotus-Effekts geforscht<sup>[5-20]</sup>. Die grundlegenden Zusammenhänge zwischen Strukturdetails und Ultrahydrophobie wurden erhellt (Kap. 2 und Kap. 6). Die meisten Arbeiten konzentrierten sich auf die Strukturierung der Oberflächen (Kap. 3), die in der Tat vielfach ultrahydrophob gestaltet werden konnten. Allerdings sind die bisherigen Oberflächenstrukturen gegen Abrieb empfindlich und werden leicht zerstört.

Viele Oberflächen, die man gern selbstreinigend hätte, sind aber merklichem, stetigem Abrieb unterworfen. Sie mechanisch stabil genug zu machen, ist auch heute noch eine Herausforderung. Pflanzen haben dieses Problem nur bedingt. Sie sind meist nur geringem Abrieb ausgesetzt und können bei Abrieb der Oberfläche neue Blätter nachwachsen lassen. Synthetische Lotus-Flächen müssen zugleich filigran strukturiert und stabil sein, worin ein gewisser Widerspruch liegt. Weil beides zugleich noch nicht gelang, blieb den synthetischen Lotus-Flächen bisher der kommerzielle Erfolg verwehrt.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, ultrahydrophobe Oberflächen auf Basis doppelskaliger Perlpartikel des Typs in Abb. 1.5 herzustellen. Wegen der robusten Kugelgestalt war zu hoffen, dass Schichten aus diesen Partikeln besonders stabil sind. Die Synthese, die Analytik und das Benetzungsverhalten sowie die mechanische Stabilität werden beschrieben.

*Abb. 1.5.  
REM-Aufnahme  
eines Himbeerpartikels*





---

Eine Anmerkung zum Marktpotential der selbstreinigenden Flächen soll noch angefügt werden:

Vielfach wird der besondere Wert des Lotus-Effekts bei außenliegenden Flächen vermutet, zum Beispiel bei Hausfassaden wie in Abb. 1.6a. Gerade bei diesen ist aber Kritik angebracht, weil oft das Phänomen in Abb. 1.6b auftreten wird: Die Fassade wird, wenn sie selbstreinigend ist, vom Regen gesäubert, aber nicht überall. Den Schlagschatten der Brüstung unter dem Fenster erreicht der Regen nicht, weshalb sich der Schmutz eben dort sammelt.



*Abb. 1.6. Fassade (a) ohne und (b) mit selbstreinigenden Eigenschaften*

Vermutlich wird sich der Lotus-Effekt deshalb vielmehr bei innenliegenden Flächen von Hohlkörpern bewähren. In Abb. 1.7 werden Behälter gezeigt, die irgendwann geleert werden. Dies gelingt nie ganz vollständig. Die mit Restflüssigkeit gefüllten Behälter sind ein ökologisches und ökonomisches Problem riesigen Ausmaßes. Sie müssen entweder mit Restinhalt entsorgt werden oder zur Wiederverwendung teuer gereinigt werden. Wünschenswert und der Wiederverwendung äußerst förderlich wären Innenwände dieser Behälter, die für restloses Entleeren sorgen.



*Abb. 1.7. Behälter und Container*

## 2 Benetzung von Oberflächen

Die Hydrophilie und -phobie von Oberflächen wird mit dem Kontaktwinkel  $\theta$  von Wassertropfen charakterisiert, der von den Ober- und Grenzflächenspannungen des Substrats und des Wassers abhängt. Die Klassifizierung wird in Abb. 2.1 vorgestellt. Benetzende Wassertropfen sinken auf die Oberfläche nieder ( $\theta < 90^\circ$ ), nicht benetzende sitzen dagegen auf der Oberfläche auf, wobei sie sich kaum deformieren ( $\theta > 90^\circ$ ). Die Extreme sind die ultrahydrophilen Oberflächen, auf denen Wassertropfen zu einem dünnen Endlosfilm spreiten ( $\theta = 0$ ), und die für dieses Projekt wichtigen ultrahydrophoben Lotus-Flächen, auf denen die Tropfen ihre Kugelform fast beibehalten ( $\theta > 160^\circ$ ).

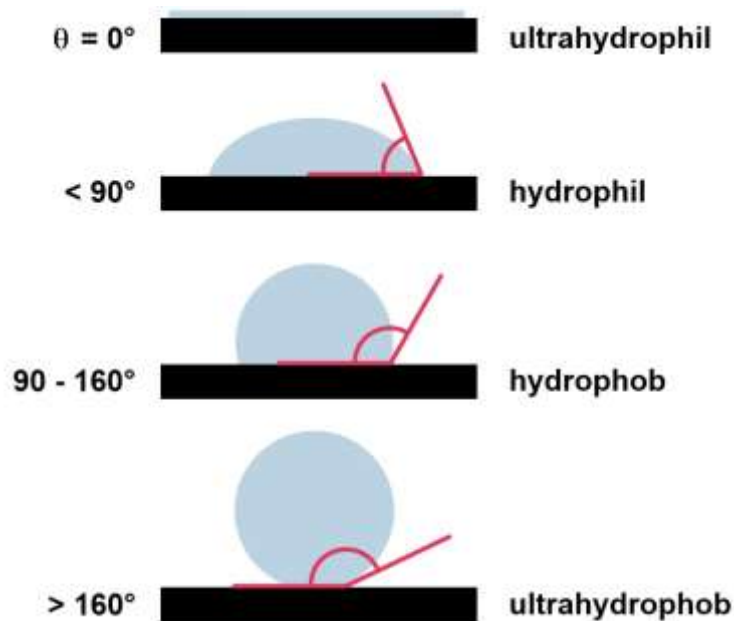


Abb. 2.1. Wassertropfen mit sinkendem Benetzungsgrad

Ultrahydrophobe und schmutzabweisende Oberflächen müssen außer einem hohen Kontaktwinkel noch weitere Kennzeichen aufweisen. In Abb. 2.2 ist das Laufverhalten von Wassertropfen auf Schrägen skizziert. Auf gängigen Oberflächen fließen Wassertropfen auf einer großen Kontaktfläche abwärts (Abb. 2.2a), oft erst ab  $60\text{--}90^\circ$  Schrägung. Auf Lotus-Oberflächen fließen die Tropfen aber nicht, sondern rollen, und zwar schon bei sehr geringer Neigung<sup>[21-27]</sup>. Dabei nehmen sie Schmutz auf und tragen ihn mit sich fort (Abb. 2.2b).

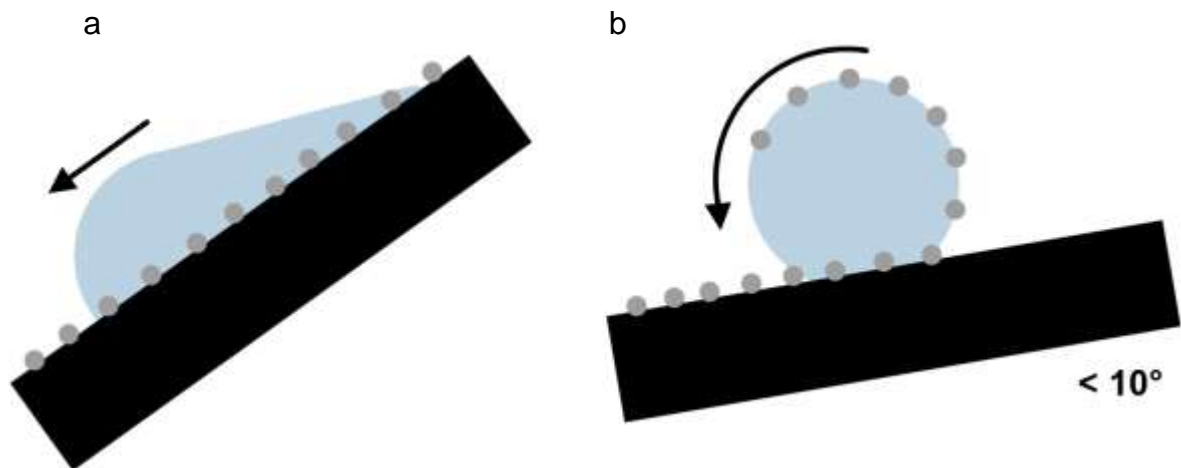


Abb.2.2. Wassertropfen auf Schrägen: (a) gleitender, (b) rollender Tropfen

Schon früh wurde festgestellt, dass sich die fließenden und rollenden Tropfen grundsätzlich voneinander unterscheiden, wie Abb. 2.3 verdeutlicht. Gezeigt werden die Grenzfälle der homogenen und heterogenen Benetzung, die sich in der Eindringtiefe des Wassertropfens in die Struktur unterscheiden. Fließende Tropfen benetzen die strukturierte Oberfläche vollständig (Abb. 2.3a). Rollende Tropfen berühren dagegen nur die Strukturspitzen und dringen nicht in die Täler dazwischen ein (Abb. 2.3b), weshalb sie sozusagen auf einem Luftpolster schweben. Die beiden Mechanismen sind nach ihren Entdeckern Wenzel<sup>[28]</sup> und Cassie benannt<sup>[29]</sup>.

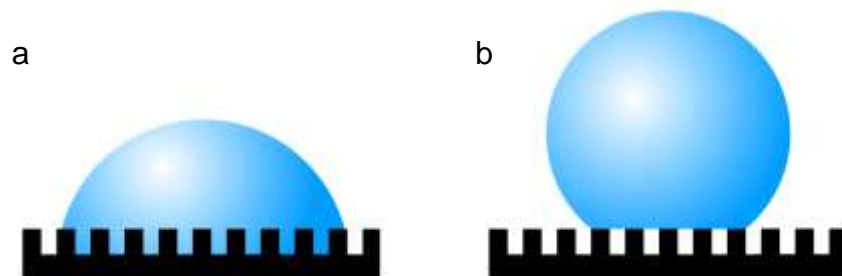


Abb. 2.3. Benetzungsmechanismen: (a) homogen, (b) heterogen

Den Grundannahmen nach trifft das Wenzel-Modell eher die Situation bei den *hydrophoben* und das Cassie-Modell wegen des postulierten Luftpolsters eher diejenige bei den *ultrahydrophoben* Oberflächen. Es gibt aber Ausnahmen. Die runden Wassertropfen in Abb. 2.4 zeigen eindeutig an, dass sowohl die Blattober- (Abb. 2.4a) als auch die Blattunterfläche (Abb. 2.4b) der Kapuzinerkresse ultrahydrophob ist. Dennoch sind sie Wenzel-Oberflächen: Der Tropfen in Abb. 2.4b auf der Unterseite des Blattes bleibt hängen. Von einer Cassie-Oberfläche wäre er aber sofort heruntergefallen.



a



b

*Abb. 2.4. Wassertropfen (a) auf, (b) unter einem Blatt der Kapuzinerkresse<sup>[30]</sup>*

Es kommt somit darauf an, Oberflächen optimal zu strukturieren, damit sie Cassie-Verhalten zeigen. Dabei ist zudem zu beachten, dass die Strukturierung möglichst auch unter Abrieb stabil bleibt. In dieser Arbeit wurde versucht, diese Balance zu realisieren.



---

### 3 Ultrahydrophobe Oberflächen

Eine zunehmende Zahl von Publikationen beschäftigt sich mit dem Ziel, den Lotus-Effekt zu beschreiben und zu erklären<sup>[13,31-35]</sup>.

Für das Studium des Mechanismus eignen sich vor allem regelmäßige Oberflächenstrukturen. Solche mit mechanischen<sup>[36,37]</sup> und lithographischen<sup>[21-29,36,38-45]</sup> Verfahren hergestellten Strukturen lassen sich definiert variieren. In Abhängigkeit von der Strukturänderung wurden die Kontaktwinkel und das Benetzungsverhalten untersucht, wobei Übergänge vom Wenzel in den Cassie-Zustand induziert werden konnten<sup>[21,26,36,46]</sup>. Die Strukturgröbheit mechanisch strukturierter Oberflächen lag in der Regel bei 0.1 mm, die lithographisch strukturierter bei 10µm. Eine allgemeingültige optimale Größenordnung für Lotus-Strukturen ließ sich bislang nicht festlegen. Effiziente Lotus-Flächen konnten in dem großen Bereich von 0.5-10 µm realisiert werden. Die Lotus-Blätter selbst befinden sich an dessen oberer Grenze.

Das Cassie-Modell konnte an Schichten geordneter Polystyrol-Perlen bestätigt werden (Abb. 3.1)<sup>[47]</sup>. Bei gleichbleibendem Kugelabstand wurde der Kugeldurchmesser verkleinert. Die Oberflächenrauigkeit nahm aufgrund der geringeren Profiltiefe ab und das Verhältnis Luft-Substrat zu. Der Kontaktwinkel wuchs. Diese Studie bestätigt das Cassie-Modell, sprach aber gegen das Wenzel-Modell.

In Studien mit lithographisch strukturierten Oberflächen zeigte sich hingegen oft der Wenzel-Mechanismus. Für die senkrechten Säulen in Abb. 3.2 wurde das Aspektverhältnis als entscheidende Größe für den Kontaktwinkel erkannt<sup>[60]</sup>. Die Tatsache, dass die Säulenlänge und damit die Profiltiefe wichtig ist, spricht eindeutig für das Wenzel-Modell.

Aus solchen Erkenntnissen leiten sich Arbeiten ab mit sehr extremen Aspektverhältnissen<sup>[48-50]</sup>. In einigen Arbeiten wurden sehr dünne und filigrane Fasern senkrecht auf Oberflächen gestellt (Abb. 3.3). Diese Oberflächen waren ultrahydrophob.

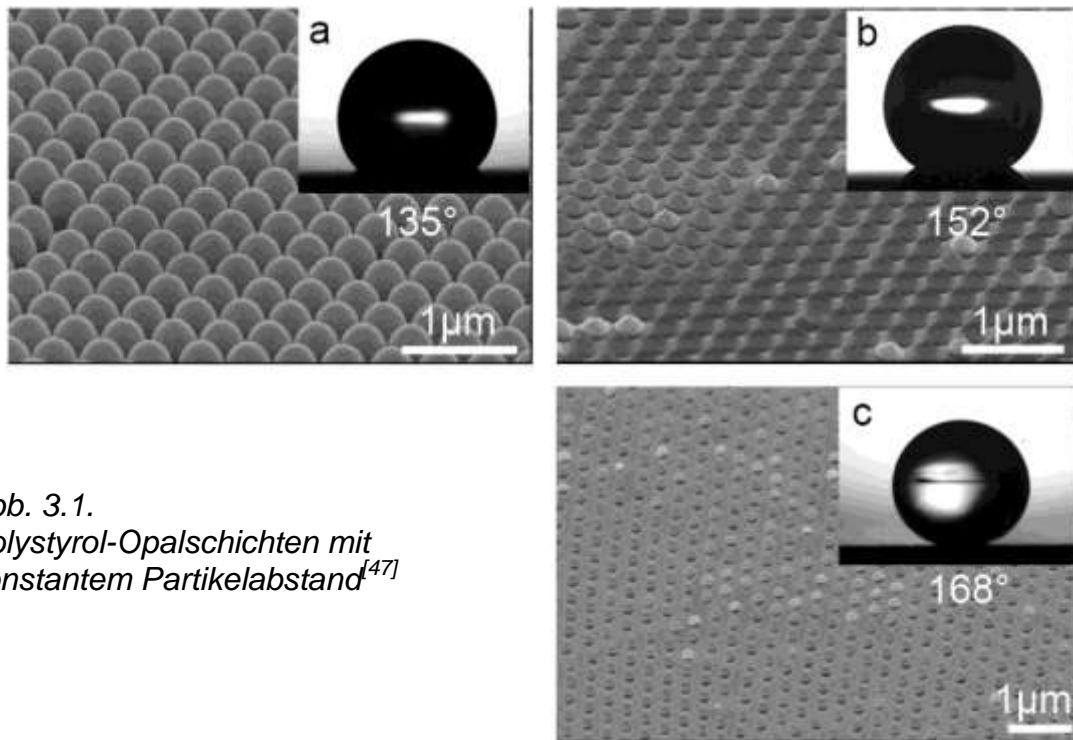


Abb. 3.1.  
Polystyrol-Opalschichten mit  
konstantem Partikelabstand<sup>[47]</sup>

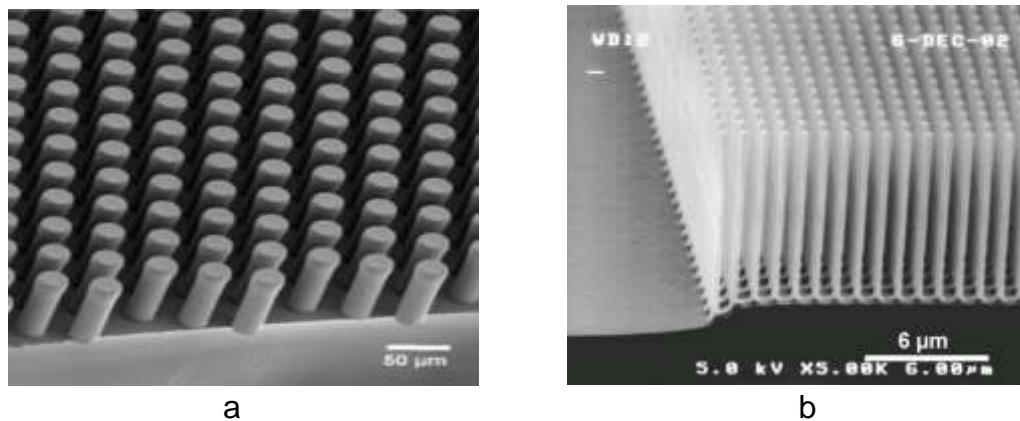


Abb. 3.2. Photolithographische Strukturen (a) eines Resists<sup>[51,52]</sup>,  
(b) eines Si-Wafers<sup>[53]</sup>

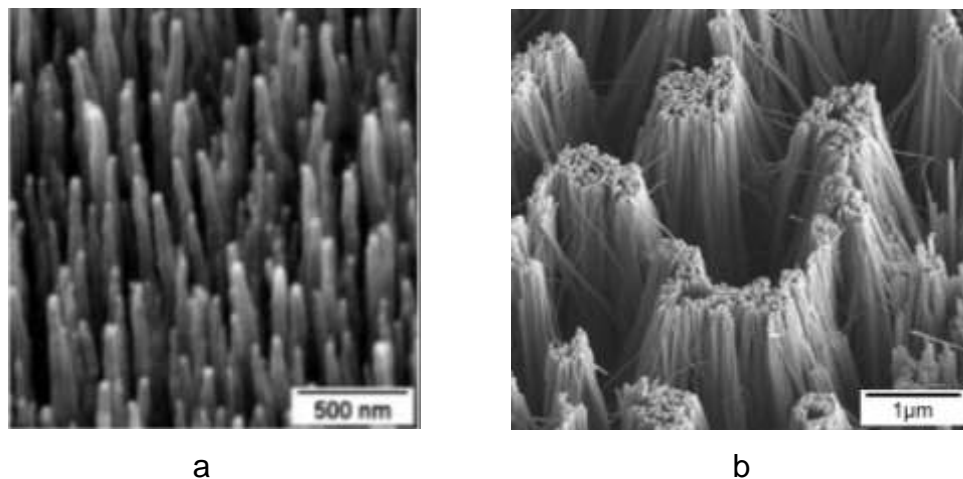


Abb. 3.3. Faserstrukturen: (a) CNTs<sup>[54]</sup>, (b) Silizium-Nanodrähte<sup>[55]</sup>

Nicht nur senkrecht stehende Nadeln erwiesen sich als ultrahydrophob, sondern auch flach liegende Netzwerke<sup>[16,56-59]</sup>. Abb. 3.4 zeigt elektronengesponnene Silika- und PEO-Fasern.

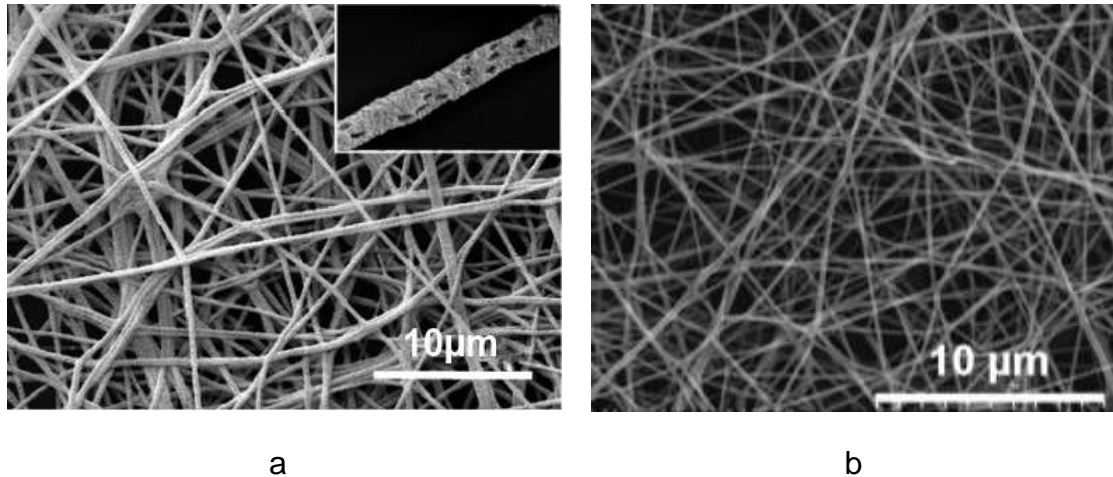


Abb. 3.4. Elektrogesponnene Fasern: (a) Silika<sup>[61]</sup>, (b) PEO<sup>[62]</sup>

Auch viel weniger filigrane Schichten erwiesen sich als wirksam<sup>[57,63,64]</sup>, wie Abb. 3.5 beweist.

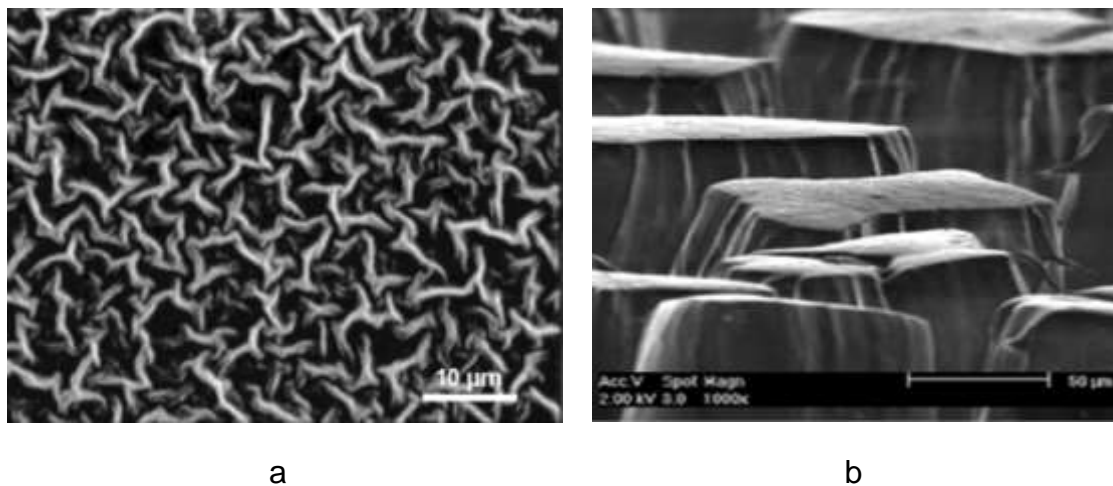


Abb. 3.5. (a) geätzte PP-Fläche mit PTFE-Sputterung<sup>[65]</sup>,  
(b) PE-Strukturierung durch inhomogene Katalysatorverteilung<sup>[66]</sup>

Die Strukturoberflächen wurden stets zweistufig hergestellt. Im ersten Schritt wurde die Struktur generiert, im zweiten wurde sie mit einer hydrophoben Außenhaut überzogen. Die Oberflächenstruktur muss chemisch hydrophob sein, nur dann kann sie durch die Struktur ultrahydrophob werden<sup>[67]</sup>. Ausnahmen bilden nur wenige Spezialmonomere, die bereits intrinsisch hydrophob sind<sup>[68]</sup>. Auch die Natur verfolgt

dieses zweistufige Prinzip. Die strukturierten Blattoberflächen sind immer mit einer hydrophoben Schicht bedeckt. Diese Cuticula ist aus unpolaren Alkanwachsen zusammengesetzt<sup>[69,70]</sup>.

Bei synthetischen Lotus-Flächen werden für die Außenhaut stattdessen vielfach Silikone vorgezogen, die noch hydrophober sind. Prinzipiell noch geeigneter sind auch die extrem hydrophoben Fluoralkane, die allerdings wegen ihres hohen Preises in der Praxis meistens vermieden werden.

Aber nicht nur die Chemie ist entscheidend, auch die doppeltskalige Rauigkeit durch die Grobstruktur des Blattes einerseits und durch die hydrophobe Feinstruktur des Wachsgflechts andererseits ist von maßgeblicher Bedeutung für den Lotus-Effekt<sup>[71-78]</sup>. Viele künstliche Lotusflächen sind daher mit einer ungeordneten Schicht aus Fasern oder Kristallen überzogen, die der Sekundärstruktur des Lotusblattes sehr ähnlich ist (Abb. 3.6).

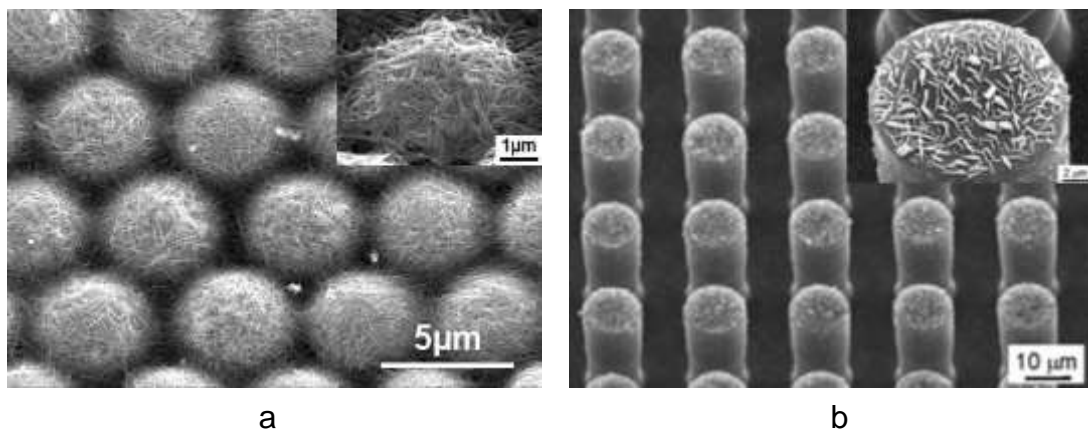


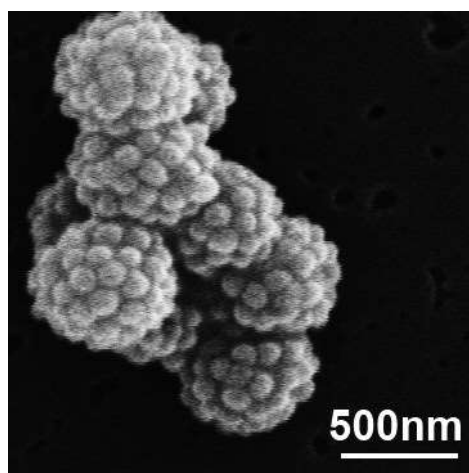
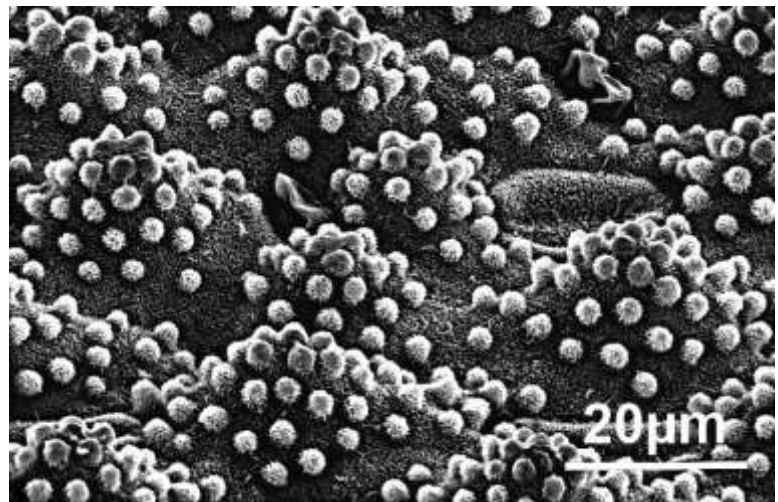
Abb. 3.6. doppeltskalige Strukturen (a) PS-Opale mit CNT-Fasern<sup>[74]</sup>,  
(b) wachsbeschichtete Epoxyharzzylinder<sup>[72]</sup>

Systematische Untersuchungen und theoretische Rechnungen<sup>[79-81]</sup> zeigten, dass das doppeltskalige Strukturprinzip generell erfolgreicher ist als ihr einfach skaliges Pendant.

## 4 Himbeerstrukturen

In den vorigen Kapiteln fehlte das Strukturprinzip des Blattes des Sumpfreises in Abb. 4.1. Seine ultrahydrophobe Oberfläche ist besetzt mit Halbkugeln, die mit kleineren Pelen dekoriert sind. In Abb. 4.2a wird ein ähnlicher Aufbau gezeigt. Die Partikel bestehen aus einer Kernperle mit kleineren, aufgesetzten Dekorperlen. Wegen dieser Architektur werden derartige Partikel in der Regel als *Himbeerpartikel* bezeichnet (Abb. 4.2b). Sie können mit Verfahren der Dispersionspolymerisation erzeugt werden. Solche Partikel und ihre Schichten waren die Objekte dieser Arbeit. Wegen ihrer Kugelgestalt war zu hoffen, dass Schichten aus ihnen weniger leicht zerstörbar sein würden als viele von denen im vorigen Kapitel.

Abb. 4.1.  
Sumpfreis  
(*hygroryza aristata*)<sup>[4]</sup>



a



b

Abb. 4.2. Himbeer (a) -partikel, (b) -frucht

## 4.1 Stand der Technik

Die Architektur der Himbeerpartikel mit einer Kernperle und Dekorperlen kann nach zwei Prinzipien aufgebaut werden. Immer wird der Kern vorgegeben, dann kann der Dekor aber entweder mit Monomeren aufgebaut oder als kleinere Perlen aufgebracht werden.

Die erste Variante ist empfindlicher. Die Kernperlen müssen speziell polarisiert und funktionalisiert werden, dass Kieselsäureester auf ihnen in Form von  $\text{SiO}_2$ -Dekorperlen kondensieren (Kap. 5)<sup>[82,83-86]</sup>. In Abb. 4.3 sind die Möglichkeiten anhand von Polystyrol-Kernen (PS) dargestellt: Auf mit Pyrrolidon (PVP) besetztes PS wächst Tetraorthosilikat (TEOS) in Form von großen  $\text{SiO}_2$ -Dekorperlen auf, auf hydroxyfunktionalisiertem PS bilden sich kleine Dekorperlen und auf silanolfunktionalisiertem PS entsteht eine homogene  $\text{SiO}_2$ -Schale. Diese Reihenfolge bildet eine zunehmende Affinität der TEOS-Moleküle zur PS-Oberfläche ab. Ähnliche Variationen können auch mit positiv oder negativ geladenen Kernperlen in layer-by-layer-Verfahren (LbL) eingestellt werden<sup>[87-92]</sup>.

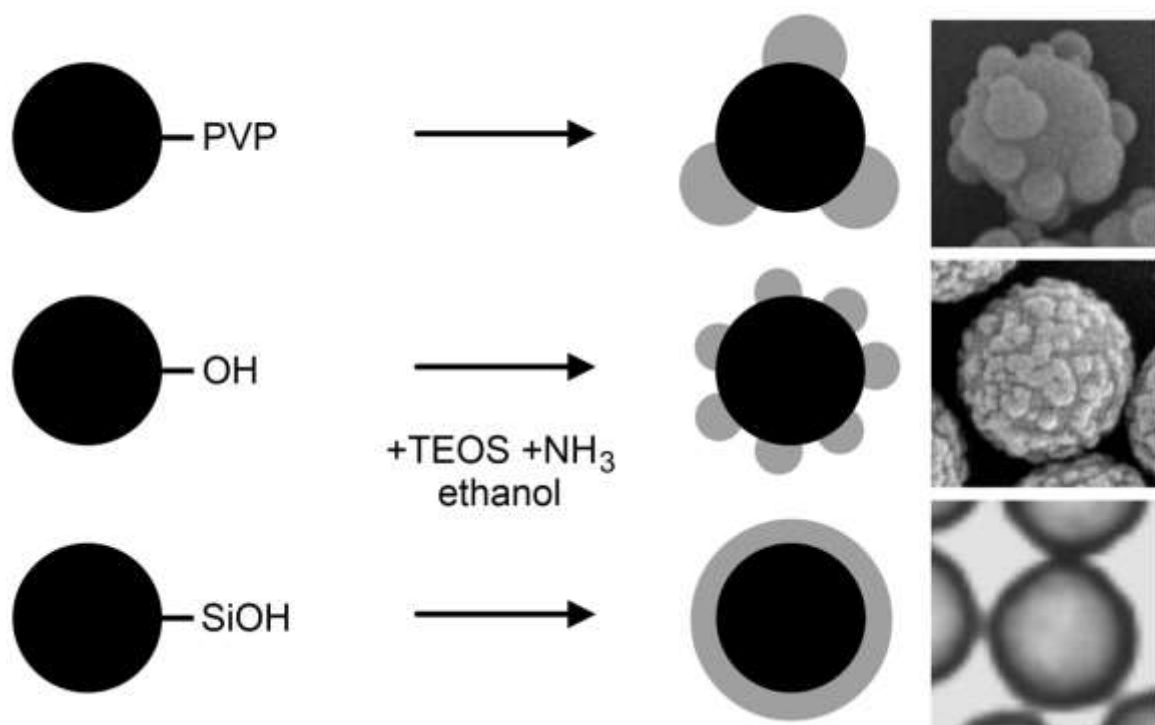


Abb. 4.3. Oberflächenfunktionalisiertes Polystyrol-Partikel als Kern für eine aufwachsende  $\text{SiO}_2$ -Hülle



Bei der zweiten Variante werden vorgefertigte Kern- und Dekorperlen miteinander verknüpft<sup>[10,93,94]</sup>. Dies bietet größeren Freiraum und bessere Kontrolle. Die Dekorperlen können elektrostatisch<sup>[98,95]</sup> oder kovalent<sup>[89,80]</sup> angebunden werden. Die kovalente Verknüpfung erwies sich als stabiler. Wegweisend waren Arbeiten, die sich der in Abb. 4.4 dargestellten Epoxy-Amino-Addition bedienten<sup>[97,98]</sup>. Mit dieser Kopplung wurde die Sequenz in Abb. 4.5 durchgeführt. Aus epoxidbesetzten SiO<sub>2</sub>-Kern- und aminbesetzten Dekorperlen wurden Mikrohimbeerpartikel mit Epoxybrücken aufgebaut, wobei ein Überschuss an Aminofunktionen auf den Dekorperlen blieb. Dann wurden diese Himbeerpartikel auf epoxidfunktionalisierte Folien eines Epoxyharzes aufgebracht, auf denen sie wiederum über Epoxybrücken verankert wurden.

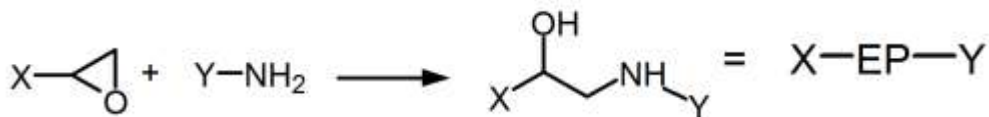


Abb. 4.4. Additionsreaktion eines Epoxids und eines Amins

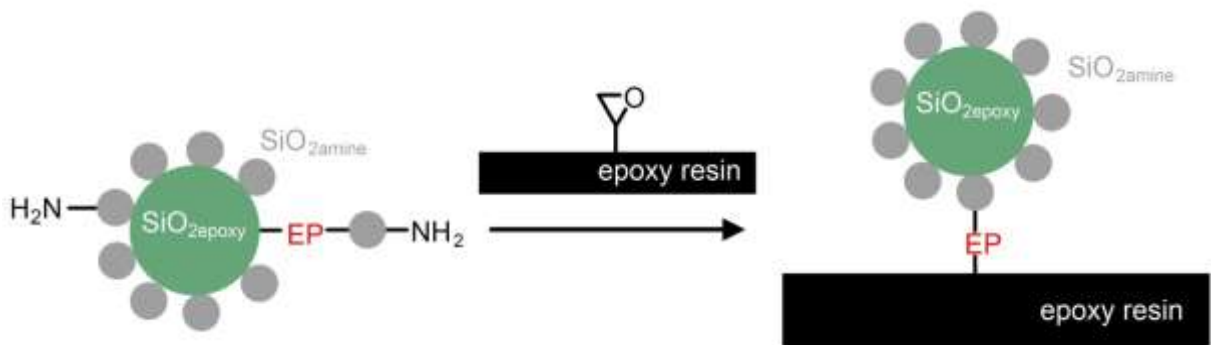


Abb. 4.5. Schema des Aufbaus und der Verankerung der Himbeerpartikel

In Ref. 96 wurde die Epoxy-Amino-Kopplung von SiO<sub>2</sub>-Kern- und -Dekorperlen übernommen. Einige Mikrohimbeerpartikel werden in Abb. 4.6a gezeigt. Auf Substraten wie Glas und Kunststoff bildeten sie raue Schichten (Abb. 4.6b). Die Ultrahydrophobizität der hydrophobierten Schichten und der Effekt der Schmutzmitnahme von Wassertropfen wird in Abb. 4.7 demonstriert. Wassertropfen, die auf eine schräge, mit Ruß verunreinigte Fläche fallen, hinterlassen saubere Spuren. Fallen sie aus geringer Höhe, rollen sie auf der Schräge abwärts, fallen sie aus größerer Höhe, springen sie sogar über die Fläche<sup>[91,99,100]</sup>.

Mit dieser Synthese von Mikrohimbeerpartikeln wurde dann auch diese Dissertation begonnen.

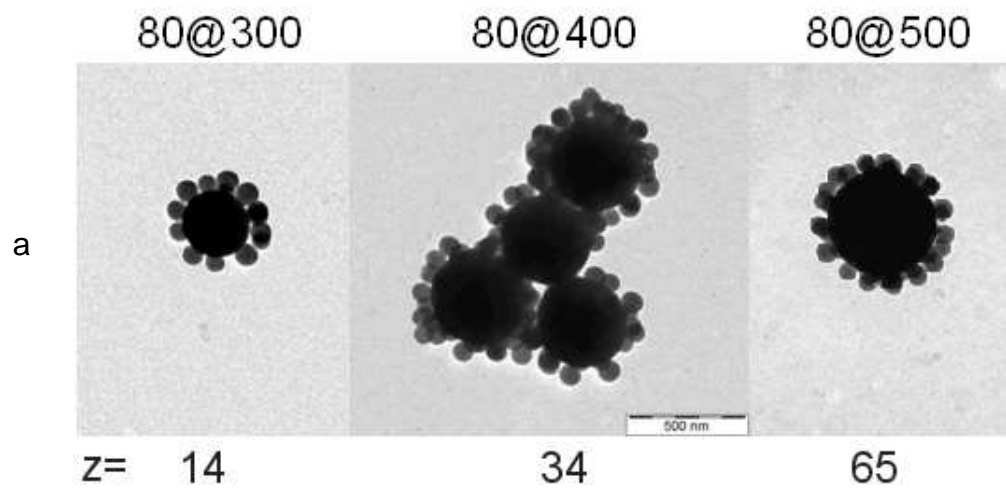


Abb. 4.6.  
Himbeerpartikel  
(a) Einzelpartikel,  
(b) Trocknungsschicht<sup>[96]</sup>

b

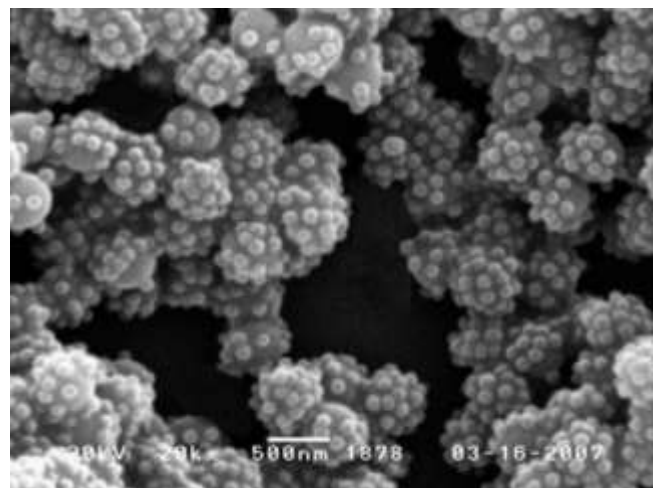
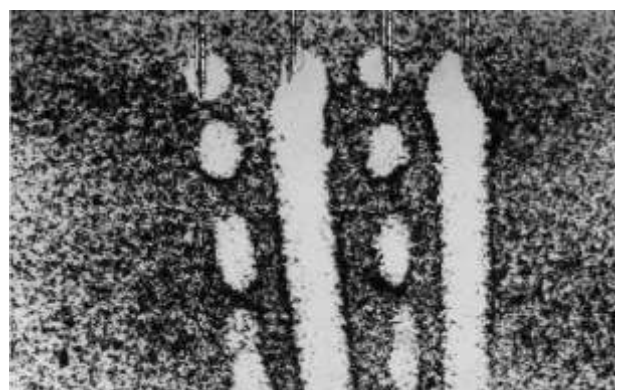


Abb. 4.7.  
Reinigung rußbestäubter ultrahydrophober Himbeeroberflächen durch fallende und rollende Wassertropfen<sup>[96]</sup>





## 4.2 Ziel

Zu Beginn dieser Arbeit waren aber noch essentielle Probleme nicht gemeistert. Die Skizze in Abb. 4.8 lässt erkennen, dass die Mikrohimbeer-Schichten noch nicht perfekt waren:

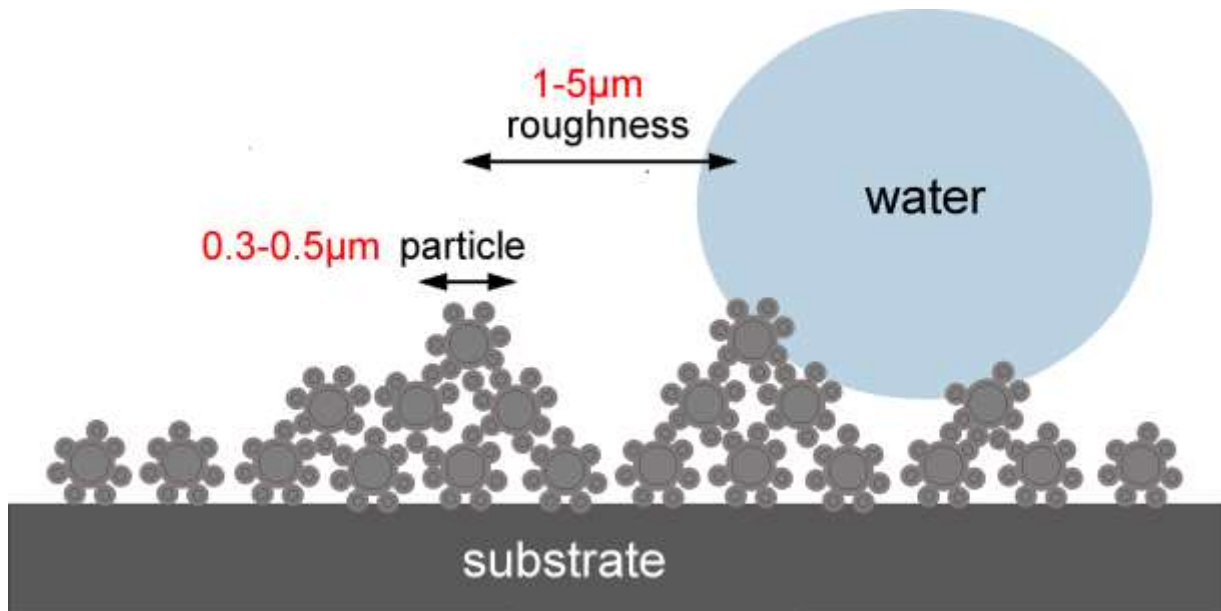


Abb. 4.8. Himbeerschicht mit schwebendem Wassertropfen

- Die Himbeerpartikel waren mit ihrer submikroskopischen Größe, verglichen mit den Lotusstrukturen in der Natur, eigentlich zu klein.
- Die Frage stellte sich deshalb, ob die Himbeerarchitektur der Partikel der wirkliche Auslöser des Lotus-Effekts war. Denkbar war, dass vielmehr die Rauigkeit der Schichten, die davon herrührte, dass die Zahl der Partikellagen auf der Mikrometerskala lokal schwankte, der eigentliche Grund für die Ultrahydrophobizität sein könnte.
- Die Stabilität der Schichten unter Abrieb litt noch unter zwei Effekten. Die Spitzen der rauen Oberflächen wurden leicht abgeschert und auch die Dekorperlen waren nicht fest genug auf den Kernperlen verankert. Sie waren, wie in Abb. 4.5 dargestellt, nur punktuell angebunden.

Deshalb wurden in dieser Dissertation folgende Aspekte bearbeitet:

- Die Himbeerpartikel sollten vergrößert werden. Dazu wurden, wie in Abb. 4.9 dargestellt, Makrohimbeerpartikel konzipiert, die aus einem größeren, Mikrometer großen Kern aus Melamin-Formaldehyd (MF) bestanden, der mit  $\text{SiO}_2$ -Dekorperlen besetzt wurde. Dabei wurden eben diejenigen  $\text{SiO}_2$ -Perlen verwendet, die zuvor in den Mikrohimbeerpartikeln als Kern fungiert hatten.

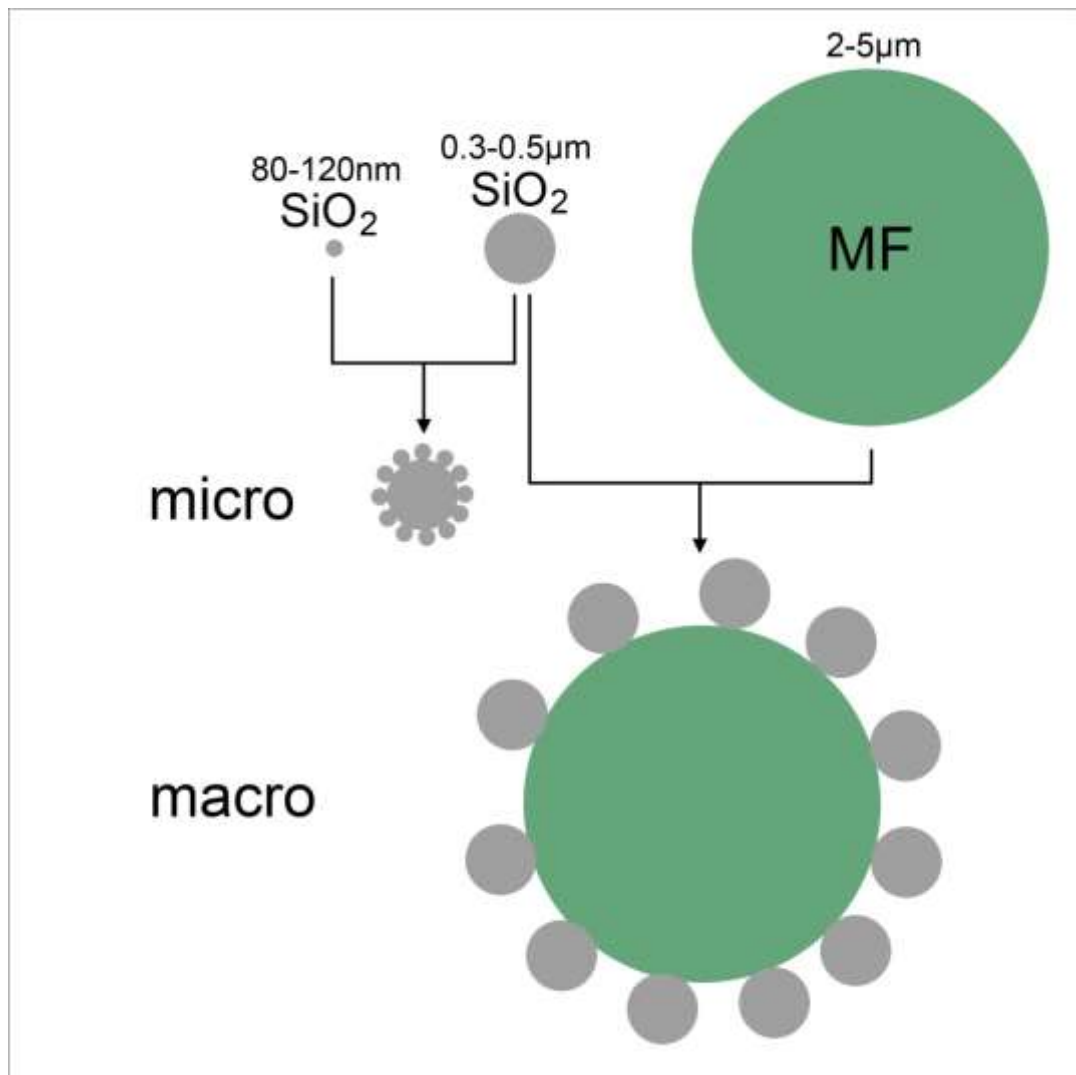
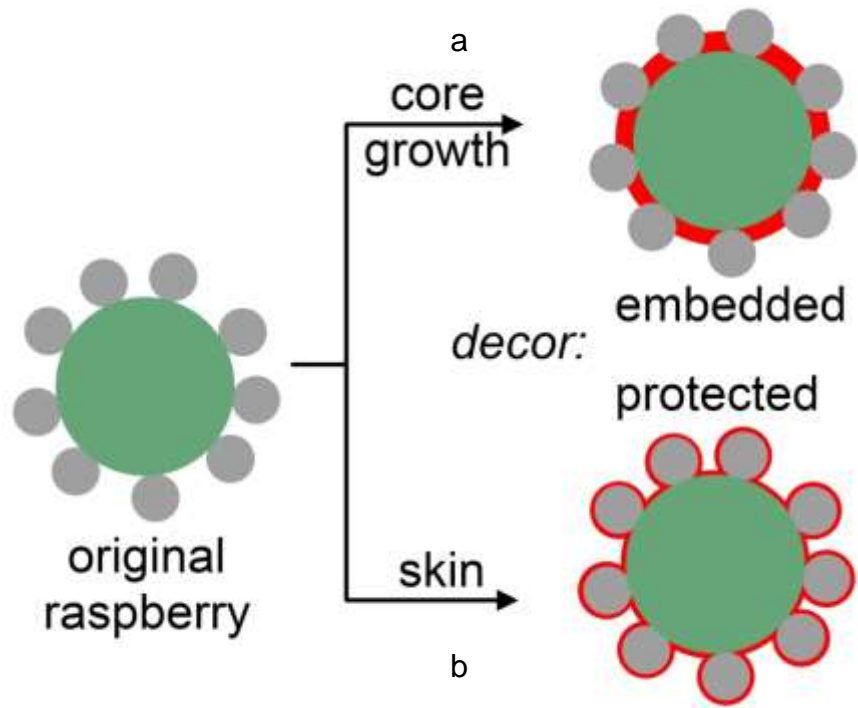


Abb. 4.9. Kern- und Dekorperlen der Mikro- und Makrohimbeerpartikel dieser Arbeit

- Der Kern und das Dekor der Partikel sollten fester miteinander verbunden werden. Dazu wurden zwei Verfahren entwickelt: Erstens wurde der Kern der fertigen Partikel nochmals vergrößert, wodurch die Dekorperlen besser eingebettet wurden (Abb. 4.10a). Zweitens wurden die Partikel mit einer schützenden  $\text{SiO}_2$ -Schale umgeben (Abb. 4.10b).

Abb. 4.10.  
Verbesserung der  
Dekor-Anbindung durch  
(a) Kernwachstum und  
(b) anorg. Schutzhaut



- Das optimale Verfahren der Schichtpräparation sollte gefunden werden. Dazu wurden aus den wässrigen Dispersionen der Himbeerpartikel Schichten durch Rakeln, Aufziehen oder Aufschleudern hergestellt.
- Die Himbeerpartikel sollten im Substrat verankert werden, anstatt nur auf ihm zu liegen. Dies wurde mit zwei Methoden erreicht: Erstens wurden die Partikel durch Extrusion in einem Polymer dispergiert. Zweitens wurden sie in einem Monomer dispergiert, worauf die Dispersion aufgeschleudert und das Monomer polymerisiert wurde. In beiden Fällen wurden die Partikel auf der Oberfläche durch Plasmaätzen freigelegt (Abb. 4.11). Bei der zweiten Variante wurde das Verfahren auch so geführt, dass anstatt einer rauen eine glatte Schicht entstand. So konnte geprüft werden, ob Rauigkeit der Schicht eine essentielle Bedingung für den Lotus-Effekt ist.

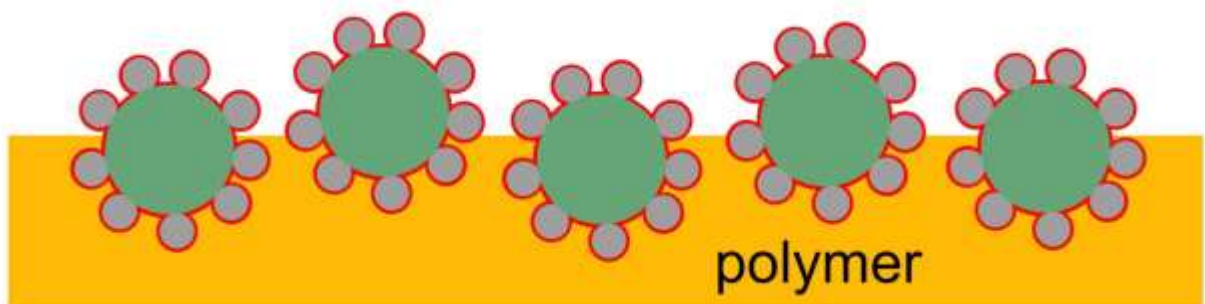


Abb. 4.11. Oberflächenstruktur mit zur Hälfte freigelegten Himbeerpartikeln

---

Stets wurden die Architektur der Partikel und die Struktur ihrer Schichten mikroskopisch charakterisiert. Außerdem wurde immer die Kohärenz der Schichten, ihre mechanische Festigkeit und vor allem das Benetzungs- und Selbstreinigungsverhalten von Wassertropfen auf ihnen geprüft.

---

## 5 Silikaperlen und ihre Himbeerpartikel

Silika oder Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) ist als keramischer Werkstoff vor allem wegen seiner hohen mechanischen, thermischen und chemischen Beständigkeit wertvoll. Das  $\text{SiO}_2$  kann kristallin wie im Quarz oder amorph wie im Glas vorliegen. Das Silikanetzwerk besteht wesentlich aus  $\text{SiOSi}$ -Kondensatbrücken, ist aber stets auch zu verschiedenen Anteilen mit nicht kondensierten  $\text{SiOH}$ -Funktionen durchsetzt. Deren Konzentration bestimmt die Hydrophilie und das Benetzungsverhalten der  $\text{SiO}_2$ -Produkte. Absolut trockene,  $\text{SiOH}$ -freie Gläser sind so unpolar, dass Wassertropfen auf ihnen abperlen, während frisch mit starken Säuren aktivierte,  $\text{SiOH}$ -reiche Gläser so hydrophil sind, dass Wasser auf ihnen spreitet. In der Regel befinden sich Glasflächen zwischen diesen Extremen. Sie sind  $\text{SiOH}$ -arm und mäßig hydrophil, so dass Wassertropfen bekanntermaßen an ihnen haften und nur von steilen Schrägen abfließen.

Neben den Gläsern spielen auch Silikapulver wichtige Rollen. Ihre Einsatzgebiete reichen von Mattierungs-, Trocken-, Schleif- oder Rieselhilfsmitteln über Füller in Gummies und Lacken bis zu Trägerpartikeln für Biosubstrate. Einige Pulver werden durch Mahlen von Gesteinen hergestellt (top-down). Für anspruchsvolle Anwendungen werden sie aber meistens durch Aufbau aus Molekülen erzeugt (bottom-up).

Zu den Aufbauverfahren zählt auch der Stöber-Prozess, der von Kieselsäureestern ausgeht. Mit ihm wurden die Kern- und Dekor- $\text{SiO}_2$ -Perlen für die Mikrohimbeerpartikel in Abb. 4.6 synthetisiert und auch in dieser Arbeit wurde er verwendet.

### 5.1 Industrielle Verfahren für $\text{SiO}_2$ -Pulver

In der Industrie werden Silikapulver oft mit dem Flammpyrolyse-Verfahren erzeugt. Dabei werden nach Abb. 5.1 Chlorsilane<sup>[101,102]</sup> sekundenschnell in einer Knallgasflamme zu fraktalen  $\text{SiO}_2$ -Partikeln pyrolysiert. Als Markenname wurde vor allem das Aerosil® der Degussa AG bekannt (Abb. 5.2).

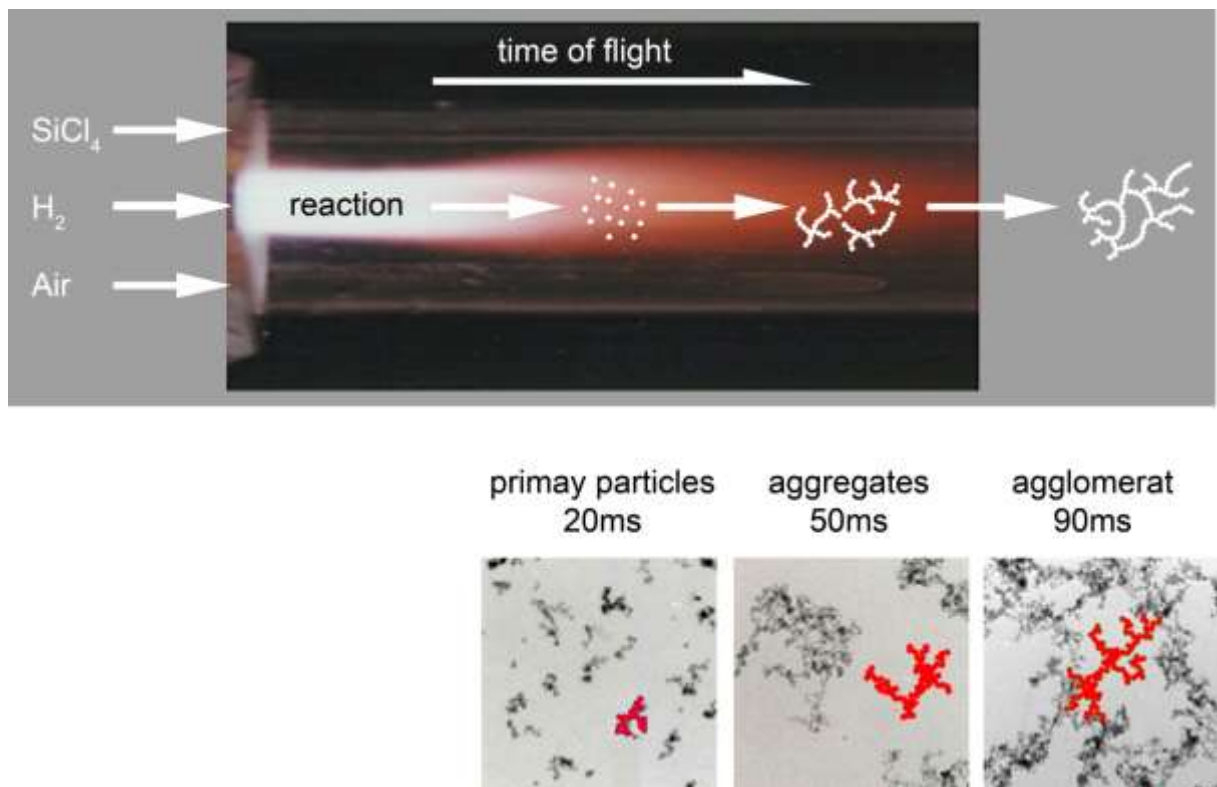


Abb. 5.1. Schematische Darstellung des Pyrolyseprozesses in der Knallgasflamme mit Beispielfractionen

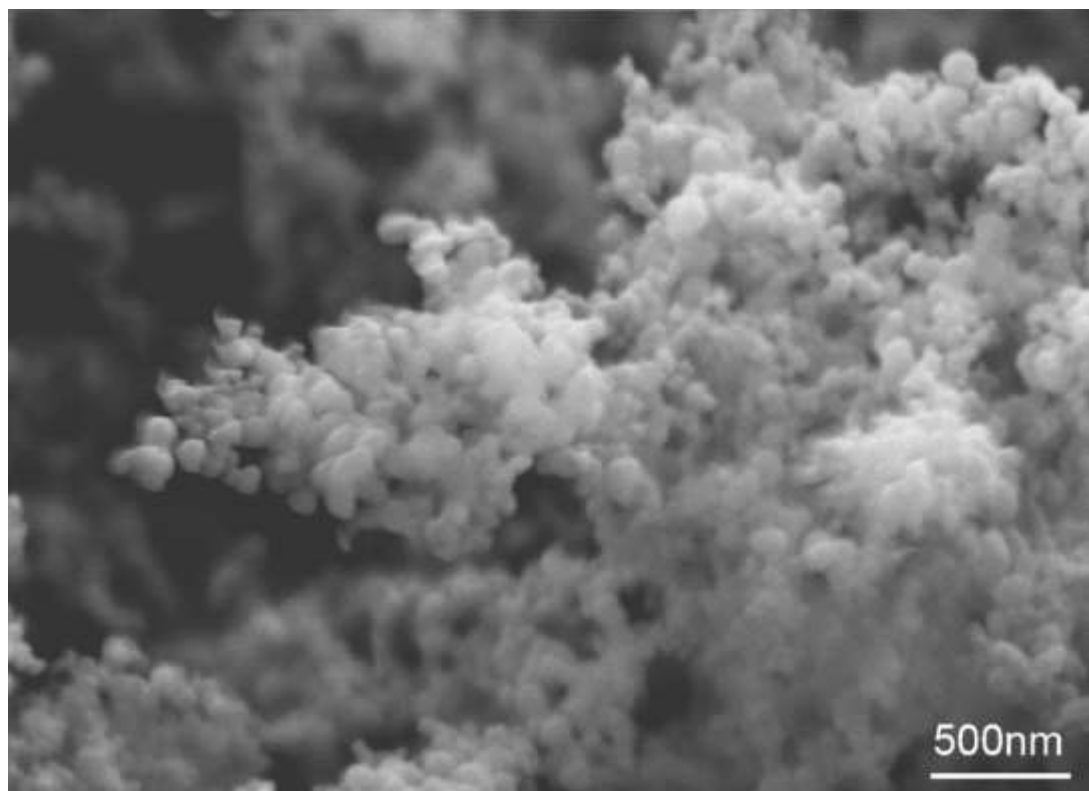


Abb. 5.2. REM-Aufnahme von Aerosil Ox50<sup>[103]</sup>

In der Flamme entstehen primär SiO<sub>2</sub>-Keimpartikel, die sich dann miteinander versintern, wobei sie im Gasraum bei Kontakten im Irrflug fraktale Aggregate aufbauen, die mit der Zeit und somit dem Flugweg wachsen. Durch Abgriff in verschiedenen Weglängen werden Fraktionen verschiedener Partikelgröße hergestellt.

Ein anderes Verfahren für Silikapulver basiert auf dem Sol-Gel-Prozess<sup>[104,105]</sup>, bei dem die Partikel durch Kondensation in Lösungen erzeugt werden. Oft wird mit Natriumsilikat (Wasserglas) begonnen<sup>[106,107]</sup>. Die Produkte werden als Füller, oder nach Sinterprozessen, zu dünnen Beschichtungen, und zu stabilen Industriekeramiken weiterverarbeitet. Kontrollierter verläuft die Kondensation beim Stöber-Prozess, mit dem in ethanolischen Lösungen aus Kieselsäureestern submikrometergroße SiO<sub>2</sub>-Kugelperlen mit monodisperser Größenverteilung aufgebaut werden können<sup>[104,108-112]</sup>. Dieser Prozess wurde in dieser Arbeit durchgeführt.

## 5.2 Chemie der Kieselsäureester

Die SiOR-Funktionen von Kieselsäureestern Si(OR)<sub>4</sub> hydrolysieren mit Wasser leicht zu Silanolfunktionen SiOH, die dann zu SiOSi-Brücken kondensieren (Abb. 5.3). Meistens wird das Tetraethoxysilan (TEOS) eingesetzt (Abb. 5.4). Beide Schritte verlaufen im Neutralen sehr langsam, werden aber von Säuren und Basen enorm beschleunigt<sup>[106,113,114]</sup>. Nach neuesten Erkenntnissen ist die Hydrolyse stets schneller als die Kondensation<sup>[115]</sup>. Aus dem Ester entsteht somit die völlig hydrolysierte Kieselsäure Si(OH)<sub>4</sub>, die sich dann zum SiOSi-Netzwerk verbrückt.

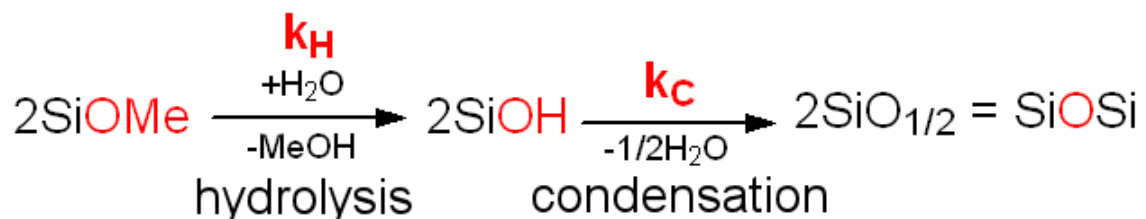


Abb. 5.3. Hydrolyse und Kondensation von Kieselsäureestern

Abb. 5.4.  
Kieselsäureester  
(a) Tetramethoxy-,  
(b) Tetraethoxysilan



### 5.3 Sol-Gel-Prozess für SiO<sub>2</sub>-Perlen

Beim Sol-Gel-Prozess entstehen nach der Esterhydrolyse aus der Kieselsäure erst Oligomere, die sich dann verzweigen und schließlich nanoskopische Nanopartikel aufbauen, die sich weiter vergrößern. Der Prozess verläuft im Sauren und Basischen sehr verschieden<sup>[116,117]</sup>:

- Im Sauren kondensiert die Kieselsäure eher zu linearen Ketten mit wenigen Verzweigungen (Abb. 5.5a). Daraus werden sehr kleine Keimpartikel, die sich dann in der Dispersion fraktal zu einem lockeren Netzwerk verbinden. Da das Netzwerk das Lösemittel festhält, bilden sich äußerst weiche Gele (Abb. 5.6a). Diese Lyogele werden in der Regel zu kompakteren Xerogelen getrocknet, die versintert werden, wobei hochfeste, Industriekeramiken resultieren. Man kann die Lyogele aber auch überkritisch trocknen<sup>[118]</sup>. Das dabei entstehende Aerogel behält seine Form, so dass hauchzarte Aerogelkörper (Abb. 5.7) entstehen.
- Im Basischen baut die Kieselsäure vorwiegend Ringe und sogar Käfige auf (Abb. 5.5b)<sup>[115]</sup>. Die Kondensation verläuft also kompakter. Sie führt dann ebenfalls zu Nanokeimen. Diese aggregieren aber nicht, sondern wachsen monolithisch weiter (Abb. 5.6b), so dass eine Dispersion massiver Kugelperlen entsteht. Da in diesem Prozess kein Gel entsteht, ist der Begriff des Sol-Gel-Prozesses eigentlich irreführend.



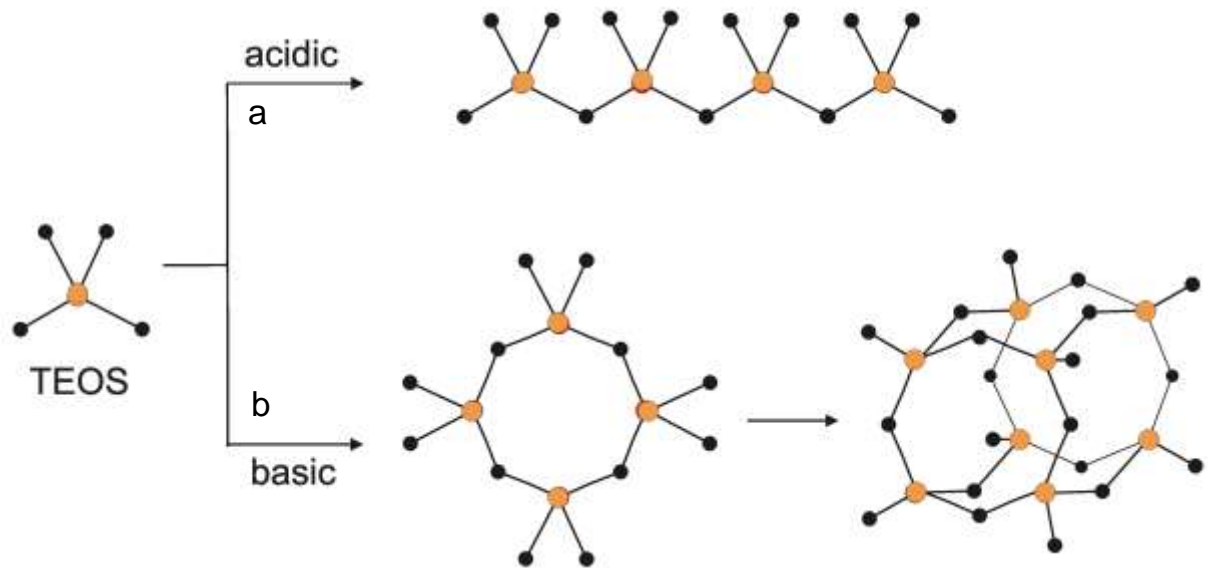


Abb. 5.5. Polykondensation des Kieselsäureester TEOS  
(a) im Säuren und (b) im Basischen

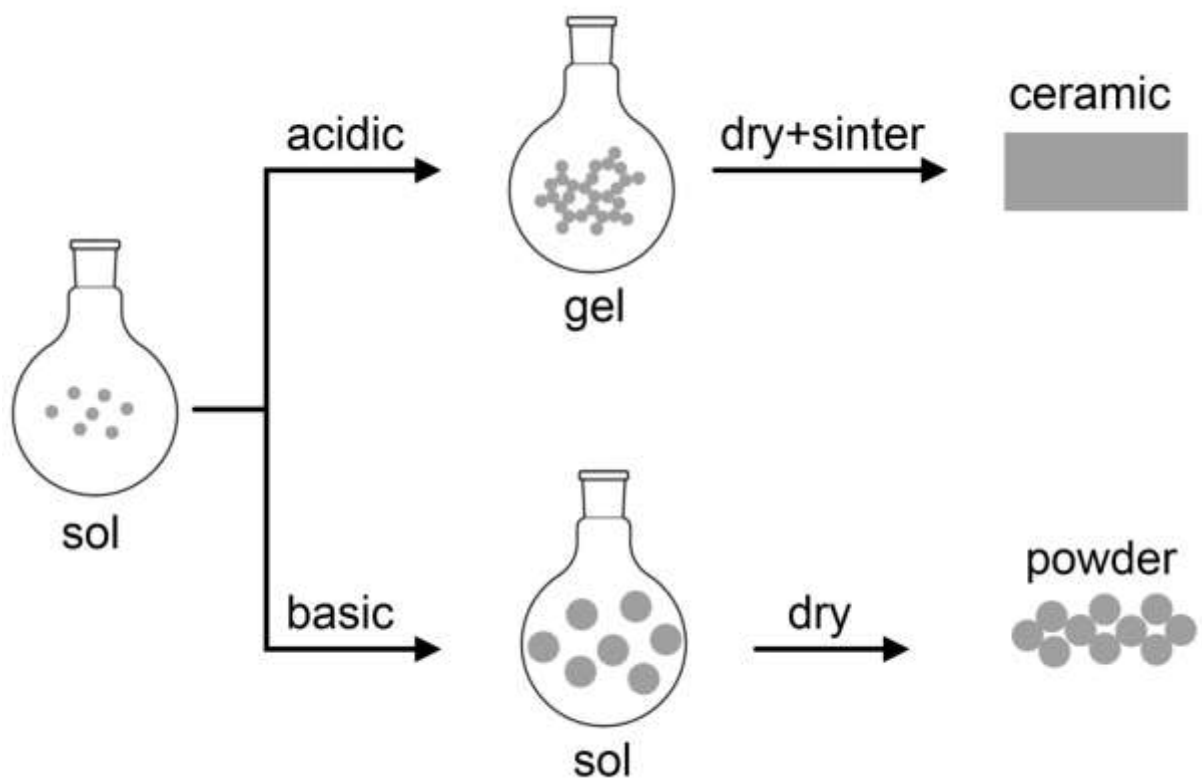
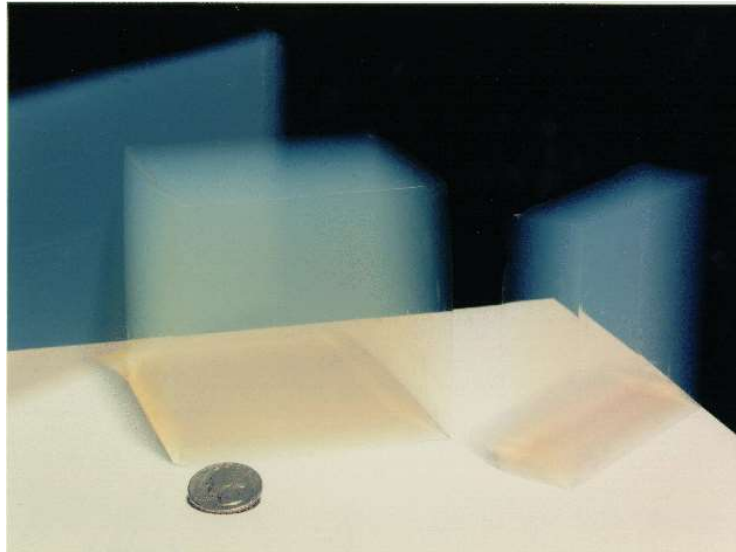


Abb. 5.6. Herstellungsprozesse ausgehend von einem Sol aus Nano-Silikapartikeln

Abb. 5.7.  
Extrem poröse  
Aerokörper<sup>[119]</sup>



Die basische Reaktion, die mit Ammoniak durchgeführt wird, wird nach ihrem Erfinder als Stöber-Prozess bezeichnet<sup>[120]</sup>. Wie in Abb. 5.8 dargestellt, entstehen aus Oligomeren Kugelperlen. Das Besondere daran ist, dass die Kugeln beim Wachstum immer monodispers werden.

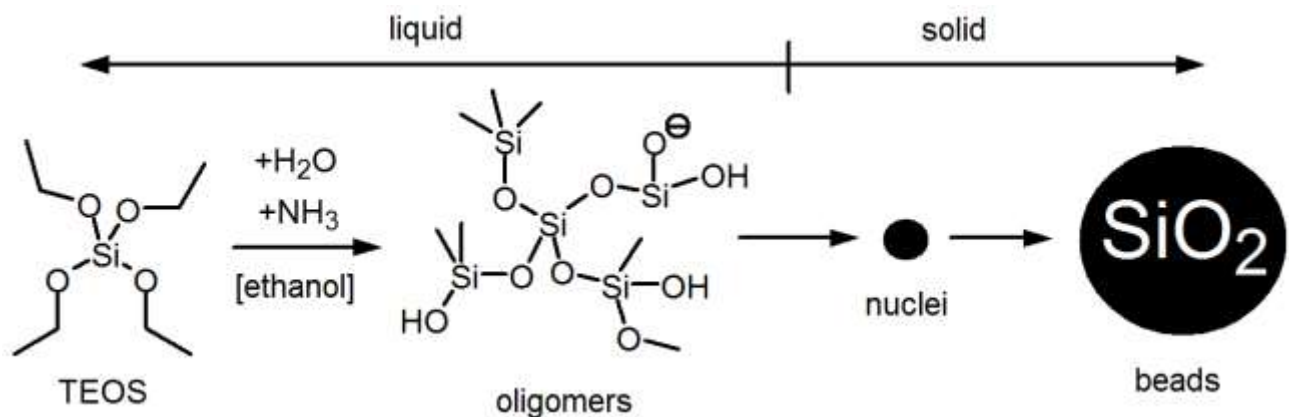


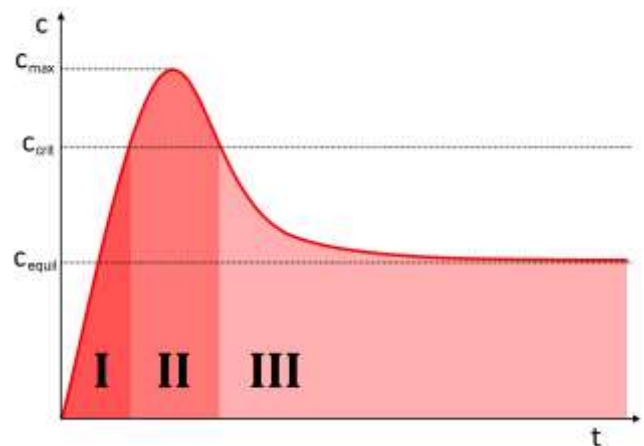
Abb. 5.8. Kondensation von TEOS im Basischen zu Silikaperlen

## 5.4 Stöber-Prozess

Das Entstehen und das Wachstum von Kugelperlen, die in Dispersionen wachsen, wird von einem Modell von LaMer und Dinegar beschrieben (Abb. 5.9)<sup>[121,122]</sup>. Es wurde für Schwefelpartikel entwickelt, ist aber generell übertragbar<sup>[123,124]</sup>. Die Monomere kondensieren erst zu noch löslichen oligomeren Präpolymeren, deren Konzentration in Abb. 5.9 angegeben ist. Sie steigt mit der Zeit an (I), bis eine

Übersättigung eintritt, bei der sich unlösliche Keimpartikel bilden (II). Dadurch fällt die Konzentration der Präpolymere wieder unter die kritische Schwelle  $c_{\text{crit}}$  auf einen Gleichgewichtswert (III). Charakteristisch ist, dass die Übersättigungs- und Keimbildungsphase kurz sind (nucleation burst). Danach entstehen keine neuen Keime mehr. Neu gebildetes Präpolymer wächst nur auf bestehende Keime auf und vergrößert diese. Die Präpolymerkonzentration bleibt in dieser Phase konstant, bis der Kieselsäureester verbraucht ist.

Abb. 5.9.  
Konzentrationsverlauf  
des Präpolymers über die Zeit  
nach LaMer



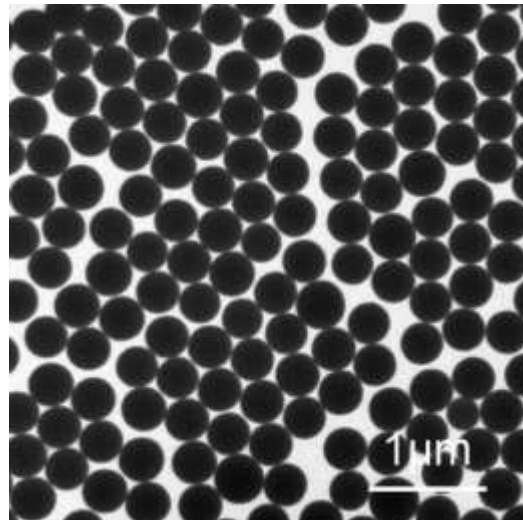
Das Wachstum verläuft selbstschärfend: Da die Partikel immer mit der gleichen Rate neues Präpolymer aufnehmen, wachsen sie volumenlinear ( $V$ ). Daraus ergibt sich eine Zunahme des Durchmesser ( $D$ ) von

$$V \propto t \rightarrow D \propto \sqrt[3]{t} \quad (5.1)$$

Der Durchmesser früher entstandener Keime nimmt somit langsamer zu als der von später entstandenen. Die Perlen werden deshalb immer monodisperser<sup>[4,82,125,126]</sup>. In Abb. 5.10 werden einheitliche Silikaperlen gezeigt. Durch stetiges Nachdosieren von Monomer kann die Wachstumsphase verlängert werden. Bei einer solchen semi-kontinuierlichen Verfahrensführung wird die Monodispersität noch verbessert. Monodisperse Partikel lassen sich besonders gut im Bereich von 100-400nm herstellen.

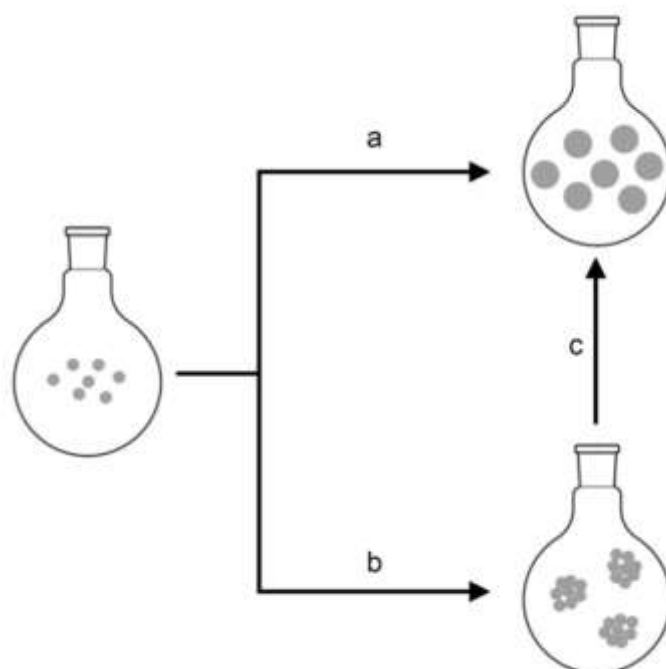
Bei Perlengrößen über 0.4  $\mu\text{m}$  ist die Grundbedingung, dass die Zahl der Perlen immer konstant und homogen dispergiert bleiben muss, nicht mehr aufrecht zu erhalten. Sedimentation und Durchmischung spielen hier eine entscheidende Rolle. Es entstehen neue Sekundärkeime und aus diesen kleinere Perlen<sup>[127]</sup>.

Abb. 5.10.  
TEM-Aufnahme  
monodisperser  
Silikaperlen



Die Gültigkeit des LaMer-Modells für das Wachstum der Silikapartikel ist jedoch nicht unumstritten. Von Bogush wird darauf hingewiesen, dass auch in einem späten Stadium der Partikelsynthese die kritische Keimbildungskonzentration noch nicht unterschritten ist und zeigten, dass die Kolloid-Stabilität ein entscheidendes Kriterium zur Determinierung der Endpartikelgröße ist<sup>[128]</sup>. Vorgeschlagen wurde ein Mechanismus nach Feeney<sup>[129]</sup>, nach dem stets weitere Nano-Keime gebildet werden, die dann auf den größeren Partikeln aufwachsen. Von van Blaaderen wurde wegen der glatten Partikeloberfläche auf einen Mischmechanismus geschlossen<sup>[127]</sup>. Agglomeration von Oligomeren und Kleinstpartikeln sollten im frühen Stadium eine feste Zahl Keimpartikel bilden, die dann aber durch Monomeranlagerung weiter wachsen.

Abb. 5.11.  
Modelle von  
(a) LaMer, (b) Bogush  
und (c) van Blaaderen



### 5.4.1 Batch-Synthese

Der Stöber-Prozess nach Abb. 5.8 spricht empfindlich auf Änderungen der Reaktionsbedingungen<sup>[130]</sup> an. Man kann deshalb durch Variation des Wassergehalts und der Ammoniakkonzentration gezielt Perlen verschiedener Größe erzeugen (Abb. 5.12)<sup>[130-137]</sup>. Auch die Reaktortemperatur<sup>[138]</sup>, das Lösemittel<sup>[134,139]</sup>, der Kiesel-säureester<sup>[120]</sup> sowie die Art der Durchmischung<sup>[127]</sup> und eventuell Emulgatoren<sup>[140]</sup> sind von Einfluss.

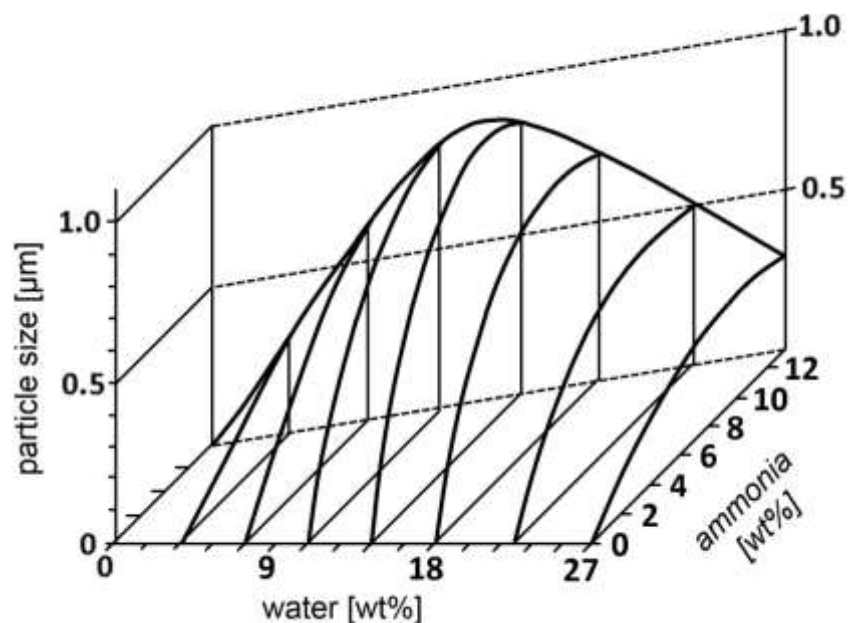


Abb. 5.12. Einfluss der Ammoniakkonzentration und des Wassergehalts auf die Partikelgröße<sup>[120]</sup>

Mit steigender Ammoniakkonzentration wird die Kondensation im Verhältnis zur Hydrolyse beschleunigt, so dass weniger Keime und deshalb größere Perlen entstehen. Mit steigendem Wassergehalt wächst die Partikelgröße ebenfalls und durchläuft ein Maximum bei  $\approx 13$  Gew%, dann sinkt sie wieder. Höhere Reaktions-temperaturen fördern die Keimbildung und senken somit die Perlengröße.

Für die Kern- und Dekorperlen der Mikrohimbeerpartikel wurden in dieser Arbeit zunächst optimale Rezepte für die einstufige Batch-Synthese erarbeitet, wobei die gewünschte Perlengröße über die Temperatur eingestellt wurde. Die Reaktionen wurden im 5L-Doppelmantelreaktor mit Flügelrührer als Batch-Ansatz durchgeführt.

Eine Mischung aus Ethanol, Wasser und Ammoniak wurde vorgelegt und unter konstantem Rühren (200 U/min) auf eine Temperatur im Bereich von 35-55 °C gebracht. Durch die Zugabe des unverdünnten TEOS wurde die Reaktion gestartet. Bereits nach wenigen Minuten trübte sich die entstehende Dispersion ein, je nach Perlengröße mit schwach bläulicher bis undurchsichtig weißer Farbe. Nach zwei Stunden war die Reaktion vollständig abgeschlossen. In Tab. 5.1 sind die Rezepturen der Ansätze für die größeren Kern- und kleineren Dekorperlen angegeben. Leider ist die Synthese hochsensibel. Sie muss immer exakt durchgeführt werden. Schon kleine, teilweise kaum erkennbare Änderungen wie zum Beispiel Temperaturschwankungen, der Reaktortyp<sup>[126]</sup>, das Rühren oder sogar die TEOS-Charge haben erheblichen Einfluss<sup>[96]</sup>. Die fertigen Partikel sind in Dispersion jedoch viele Monate lagerstabil.

*Tab. 5.1. Reaktionsansätze für Kern- und Dekorperlen*

Kern			Dekor		
	Masse [g]	Gewichtsanteil [Gew%]		Masse [g]	Gewichtsanteil [Gew%]
Ethanol	2180	82	Ethanol	2180	91
Wasser	160	15	Wasser	0	7
Ammoniak	320	3	Ammoniak	210	2
TEOS	270		TEOS	80	

*Tab. 5.2. Reaktionstemperaturen und Perlendurchmesser der Kern- und Dekorperlen*

Kern		Dekor	
Temperatur [°C]	Partikelgröße [nm]	Temperatur [°C]	Partikelgröße [nm]
35	525	45	180
40	450	50	110
45	380	55	75
48	350	60	65
50	310		
55	225		

Die Perlengröße wurde über die Reaktionstemperatur gesteuert. Wie Tab. 5.2 und Abb. 5.13 zeigen, sinken die Größe mit zunehmender Temperatur. In Abb. 5.13a ist die Streuung der Perlengröße in verschiedenen Ansätzen erkennbar.

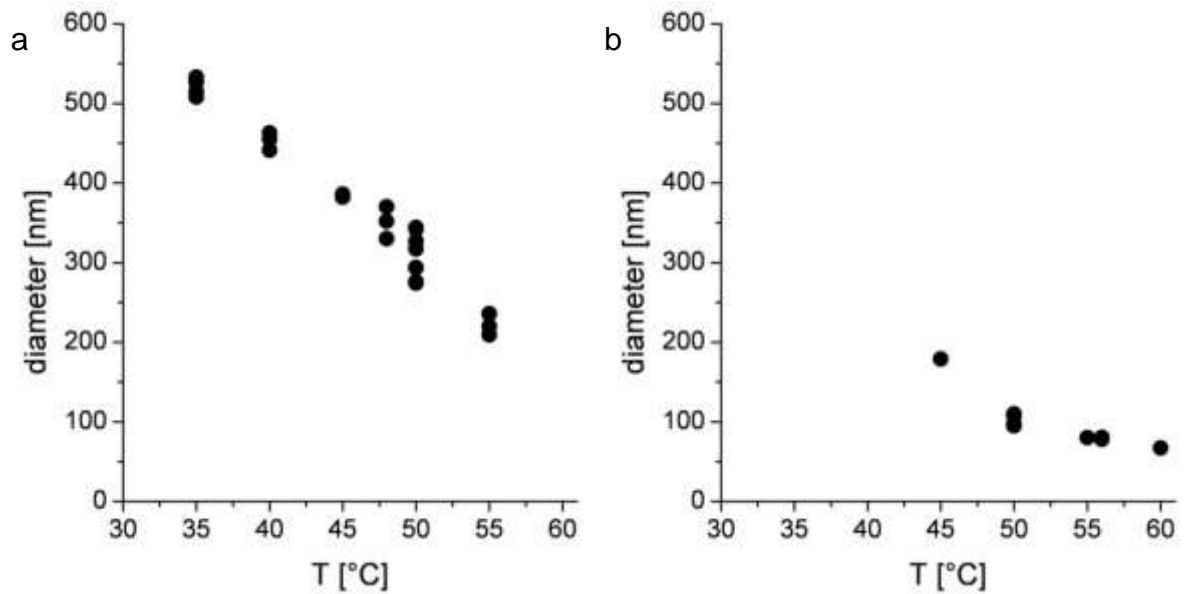


Abb. 5.13. Einfluss der Temperatur auf die Partikelgröße für (a) Mikroperlen und (b) Nanoperlen

Zu kleine und zu große Perlen fielen polydispers an, die kleinen (Abb. 5.14a), weil die Selbstschärfung bei ihnen noch nicht wirksam ist, und die großen (Abb. 5.14b), weil sie von Sekundärperlen durchsetzt sind<sup>[82]</sup>. In Abb. 5.15 werden die nach Tab. 5.1 hergestellten Perlen gezeigt, die später für die Mikrohimbeerpartikel verwendet wurden. Sie sind bei Größen von 400 nm und 80 nm zufriedenstellend monodispers.

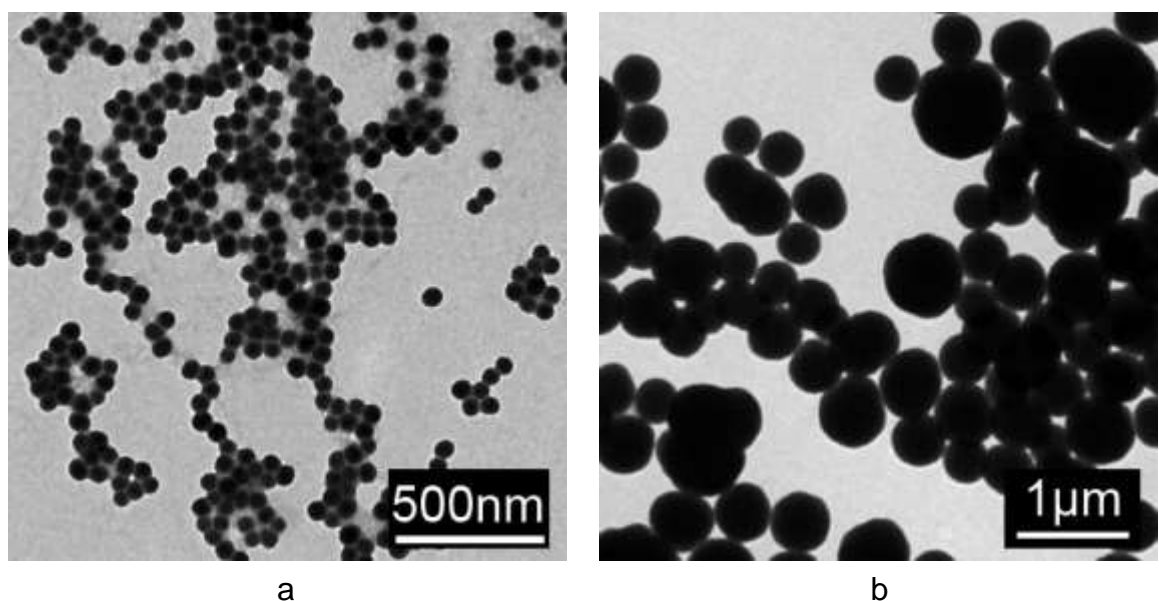
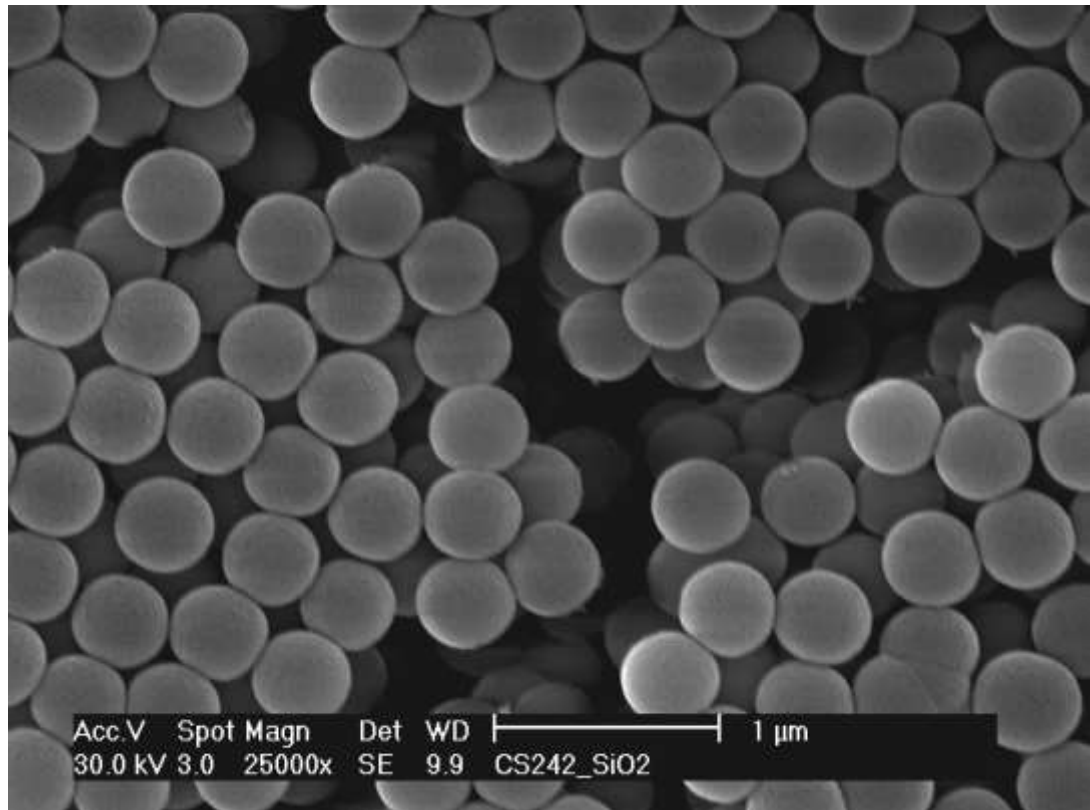


Abb. 5.14. Silikaperlen bei (a) 65 °C, (b) 30 °C

a



b

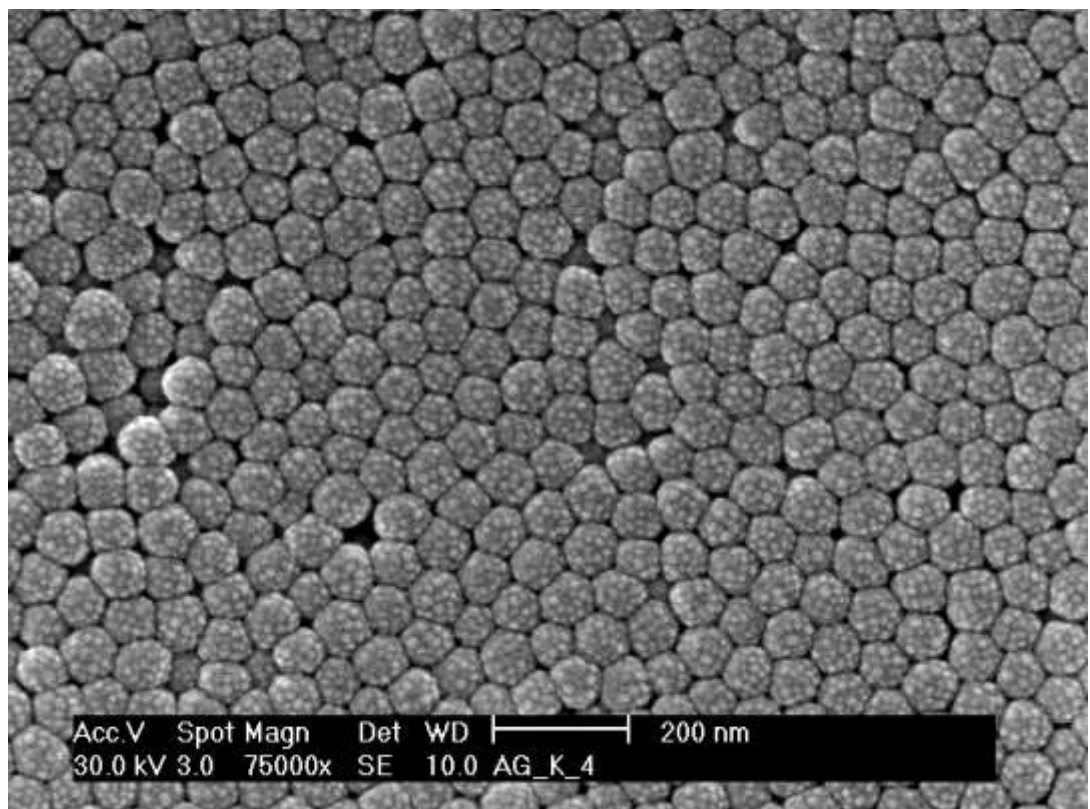


Abb. 5.15. REM-Aufnahmen: (a) Kern (400 nm, 45 °C), (b) Dekor (80 nm, 55 °C), Körnung auf den Perlen in (b): Artefakte der Gold-Sputterung



## 5.4.2 Stufenverfahren

Mit aufwendigen mehrstufigen Verfahren gelang es in früheren Arbeiten<sup>[141,142]</sup> die Größenstreuung zu umgehen und die Monodispersität der Perlen zu verbessern. In Abb. 5.16 wird eine Abfolge von 14 Stufen gezeigt, die halb viele Tage beanspruchte. In jeder Stufe wurde TEOS erneut zudosiert, und zwar stets so langsam, dass die kritische Grenze der Keimbildung nie überschritten wurde.

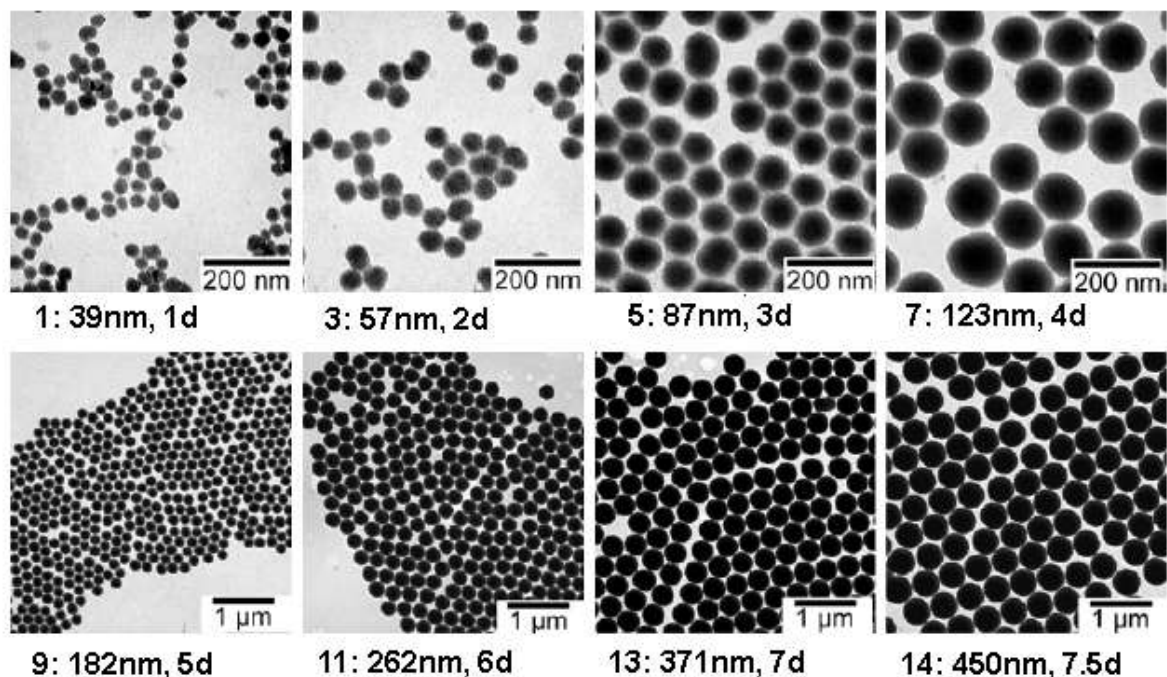


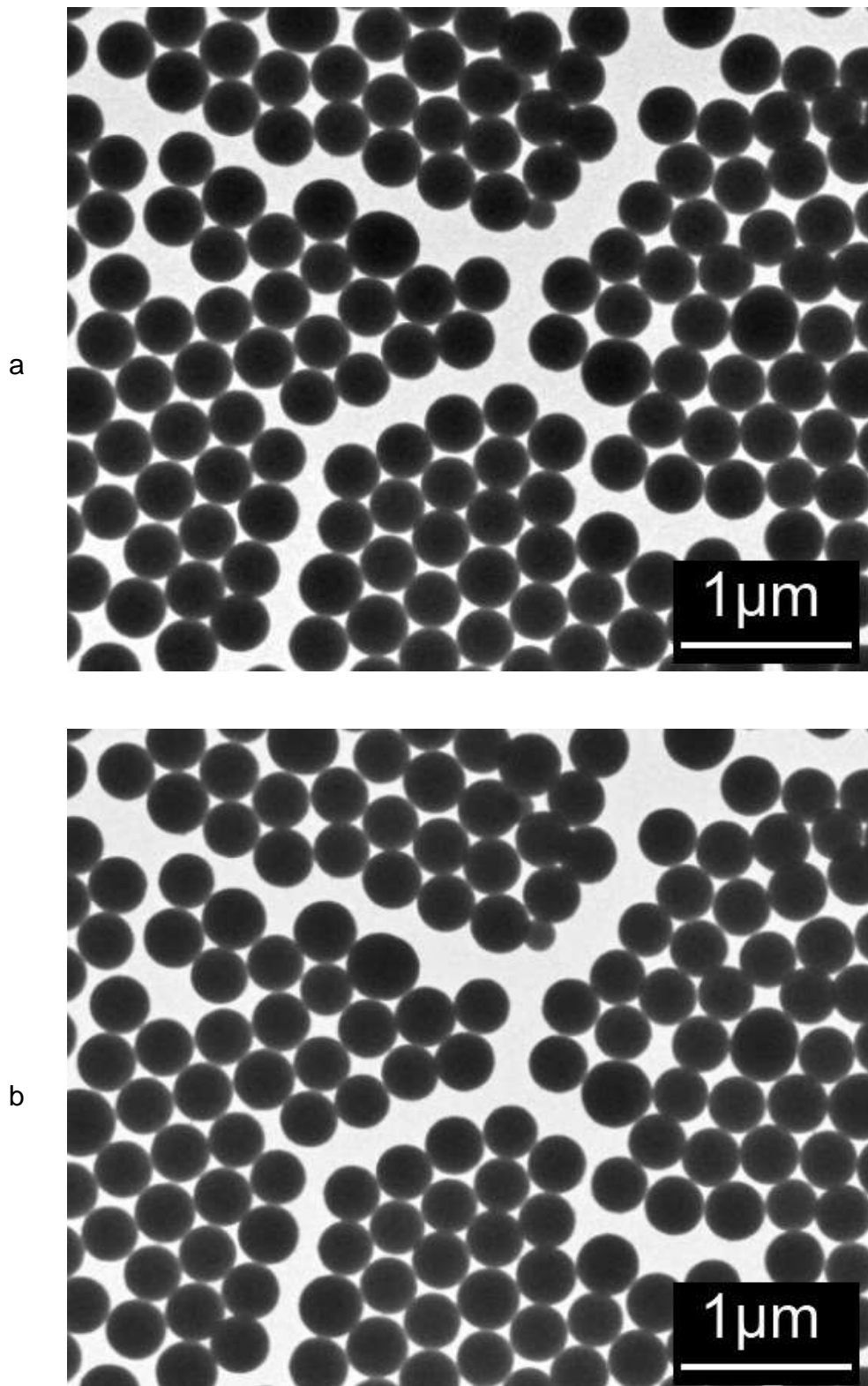
Abb. 5.16. TEM-Aufnahmen des stufenweisen Partikelwachstums über 14 Stufen<sup>[141]</sup>

In dieser Arbeit wurde ein zweistufiges Verfahren entwickelt, das bei geringerem Aufwand gut definierte Partikelgrößen lieferte. Im ersten Schritt wurden nach Tab. 5.1 zunächst die Zusammensetzungen und Bedingungen so gewählt, dass Perlen mit 80 % des Zieldurchmessers erreicht wurden. Die erhaltenen Partikel wurden im TEM vermessen. Dann wurde in der zweiten Stufe das restliche TEOS nachgefüllt. So konnten Schwankungen im Partikelwachstum in der ersten Stufe ausgeglichen werden.

In Abb. 5.17 sind die Perlen nach der ersten und zweiten Stufe zu sehen. Die Partikel wurden mit einer Zielgröße von 310 nm bei einer Temperatur von 50 °C hergestellt. Die zunächst 335 nm großen Partikel wurden in einem zweiten Wachstumsschritt auf

---

400 nm vergrößert. Dabei wurde die Wachstumsphase verdoppelt, weswegen sich die Monodispersität merklich verbesserte.



*Abb. 5.17. TEM-Aufnahme von Perlen nach (a) der ersten, (b) zweiten Stufe*

## 5.5 Organosilane

Da Silikanetzwerke nie vollständig zu SiOSi durchkondensiert sind, sondern stets noch SiOH-Funktionen tragen, konnten die Perlen modifiziert werden. Dass die Perlen auf ihrer Oberfläche genügend SiOH-Funktionen tragen, erkennt man erstens am stufenweisen Wachsen der Perlen während der Synthese und zweitens daran, dass sie in polaren Lösemitteln gut dispergierbar sind, nicht aber in unpolaren<sup>[96]</sup>. Diese Funktionen können dazu genutzt werden, die Perlenoberfläche zu modifizieren. Die oberflächlichen SiOH-Funktionen können mit Organosilanen wie in Abb. 5.18 gekoppelt werden.

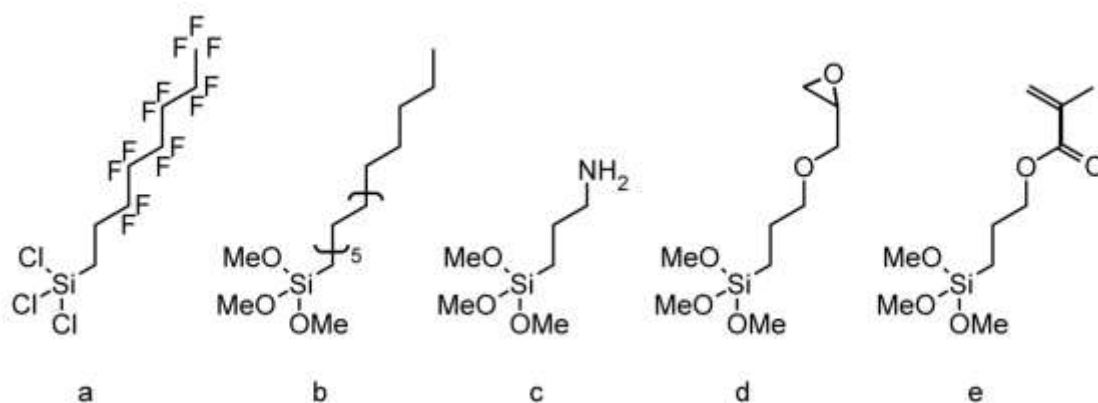


Abb. 5.18. Organosilane: (a) Tridecafluorooctyltrichlorsilan (PFOS), (b) Octadecyl-, (c) Aminopropyl-, (d) Glycidoxypropyl-, (e) Methacryloxypropyltrimethoxysilan

Die Organosilane tragen neben drei Esterfunktionen noch einen organischen Rest, der sehr verschieden funktionalisiert sein kann<sup>[108,143]</sup>. Diese Silane verändern die Oberflächenenergie und damit die Verträglichkeit der Perlen. Das Aminosilan wirkt zum Beispiel hydrophilierend<sup>[67]</sup>, das Fluorsilan dagegen hydrophobierend. Die Silane können aber auch als reaktive Koppler eingesetzt werden. Sie finden zum Beispiel als reaktive Schichten für Füllstoffe Anwendung. Glycidyl- oder Aminfunktionen sind geeignet, um Partikel in Epoxidharzsysteme einzubinden, Methacrylatfunktionen dienen als Grenzflächenvermittler in glasfaserverstärkten Polyestern. In dieser Arbeit spielten die Amino-, Epoxy-, Methacryl- und Fluorosilane als reaktive Oberflächenadditive wichtige Rollen. Die Funktionalisierung konnte direkt während der Perlen-synthese durchgeführt werden<sup>[144]</sup>.

## 5.6 Mikrohimbeerpartikel

Für die Mikrohimbeerpartikel mussten die Kern- und Dekorperlen miteinander verbunden werden. Abb. 4.5 beschreibt die vorgeschlagene Additionsreaktion. Dafür eignen sich die Amino- (Abb. 5.18c) und Epoxysilane (Abb. 5.18d). Gemäß Abb. 5.19 wurden die Kernperlen mit dem Epoxysilan (GPS) besetzt und die Dekorperlen mit dem Aminosilan (APS). Beide koppelten zufriedenstellend, wie die TEM-Aufnahmen in Abb. 5.20 beweisen.

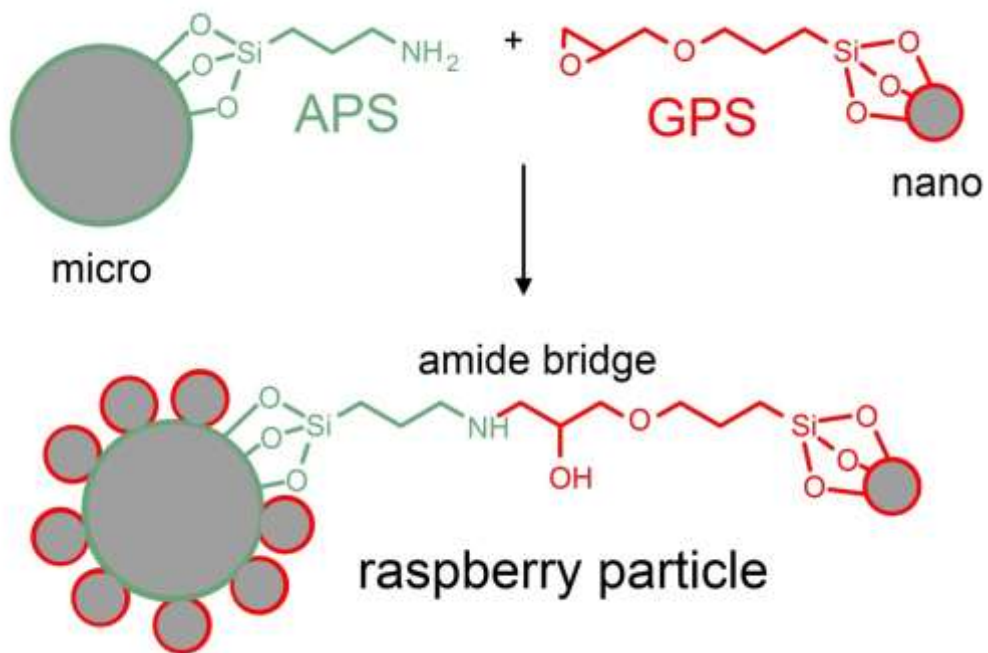


Abb. 5.19. Kupplungsreaktion der funktionalisierten Silikaperlen zu den Himbeerpartikeln

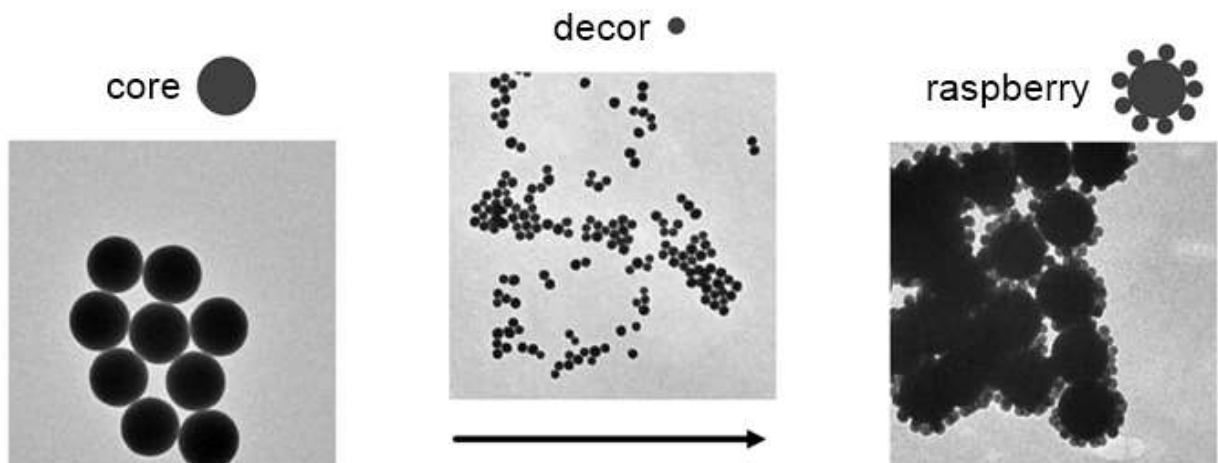


Abb. 5.20. Beispiel für Abb. 5.19

Um ein optimales Rezept für diese Kopplung der Silikaperlen gestalten zu können, musste zunächst die Kinetik der Epoxy-Amin-Addition charakterisiert werden. Dazu wurden Modellsynthesen mit 1-Epoxybutan und 1-Hexylamin durchgeführt. Die Reaktion wurde mit 0.25 mol/L Epoxid, einem leichten Überschuss des Amins (0.3 mol/L) und Wasser (0.25 mol/L) im Rundkolben in siedendem (78 °C) Ethanol durchgeführt. In Abb. 5.21 ist die Hauptreaktion formuliert, die Addition von einem Epoxyring (O) am Amin (N) zum Aminoalkohol (NO). Daneben war mit zwei Nebenreaktionen zu rechnen, mit der doppelten Addition zweier Epoxyringe (ONO) und mit der Hydrolyse des Rings (OO). Die Produkte wurden mit Gaschromatographie (GC) analysiert.

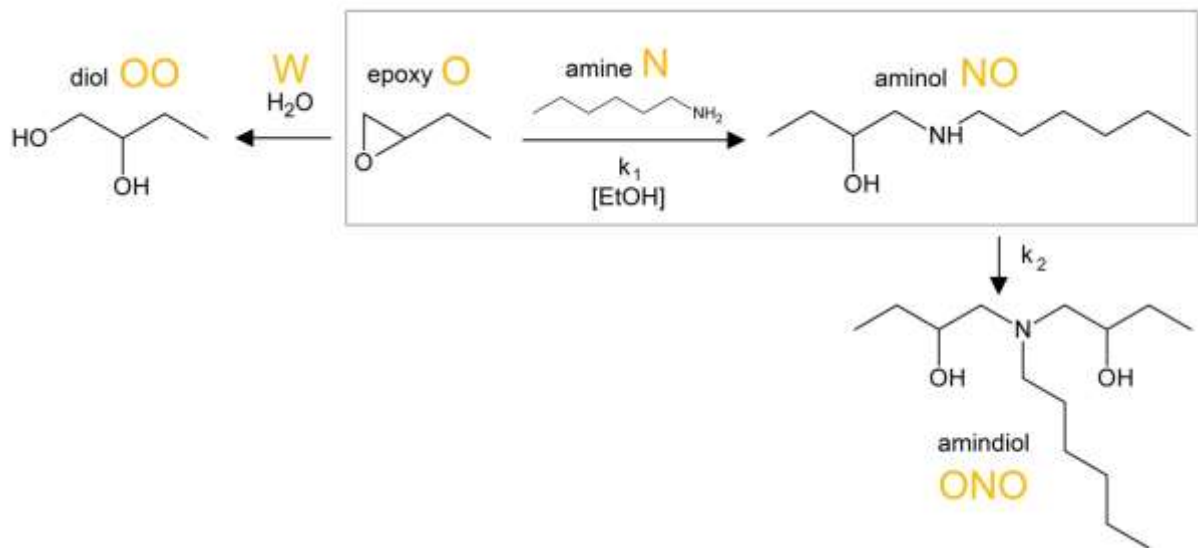


Abb. 5.21. Alle Reaktionen der Epoxykupplung

In Abb. 5.22 wird ein Chromatogramm gezeigt. Im Endzustand erschienen nur das Haupt- (NO) und Nebenprodukt (ONO). Die Hydrolyse spielte keine Rolle. Die GC-Peakflächen (Abb. 5.23a) wurden durch Kalibrierung mit den Edukten und mit den Erhaltungssätzen

$$c_O + c_{NO} + 2c_{ONO} = 1$$

$$c_N + c_{NO} + c_{ONO} = 1 \quad (5.2)$$

in Konzentration übersetzt (mit  $c_O = 100\%$ ), so dass das Kinetikdiagramm in Abb. 5.23b entstand. Die Reaktion war durch eine Halbwertszeit von  $t_{1/2} = 32$  min gekennzeichnet und war ungefähr nach 3 h vollständig.

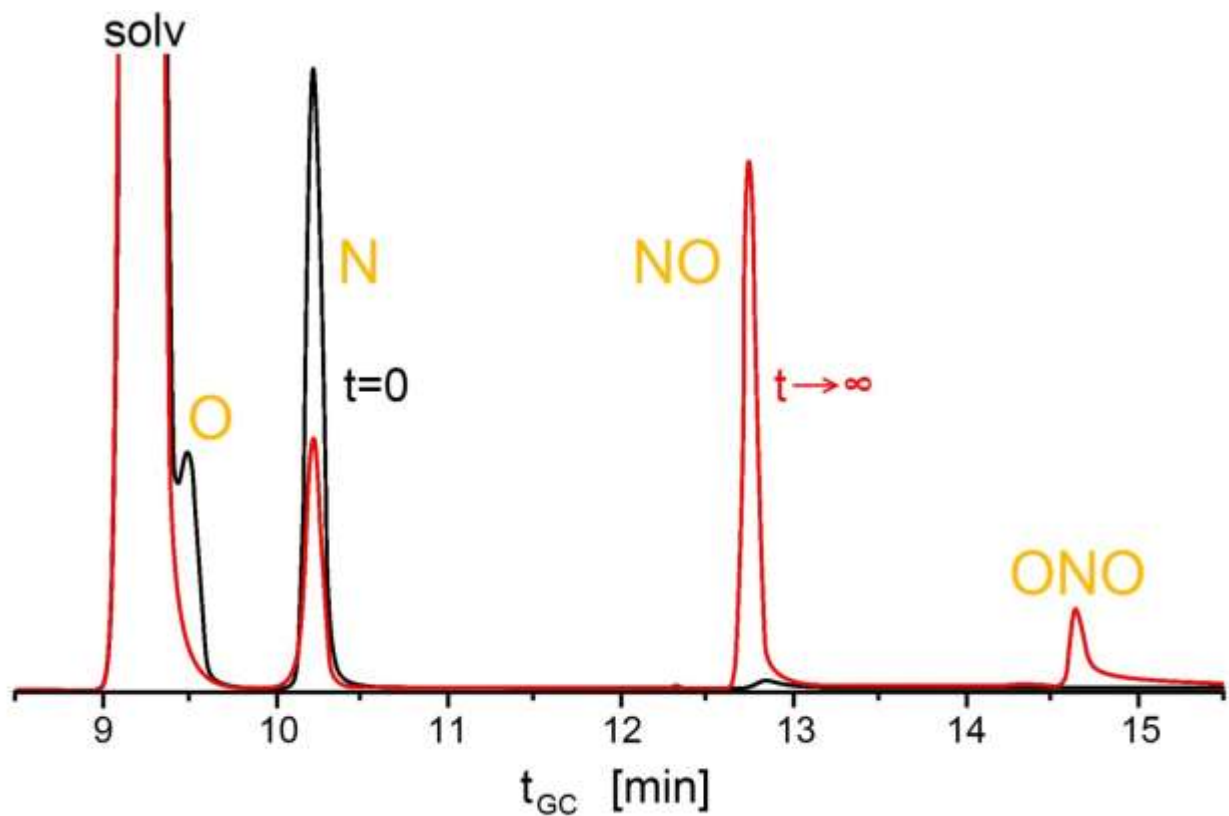


Abb. 5.22. Gaschromatogramm der Modellreaktion vor ( $t=0$ ) und nach vollständiger ( $t=\infty$ ) Reaktion

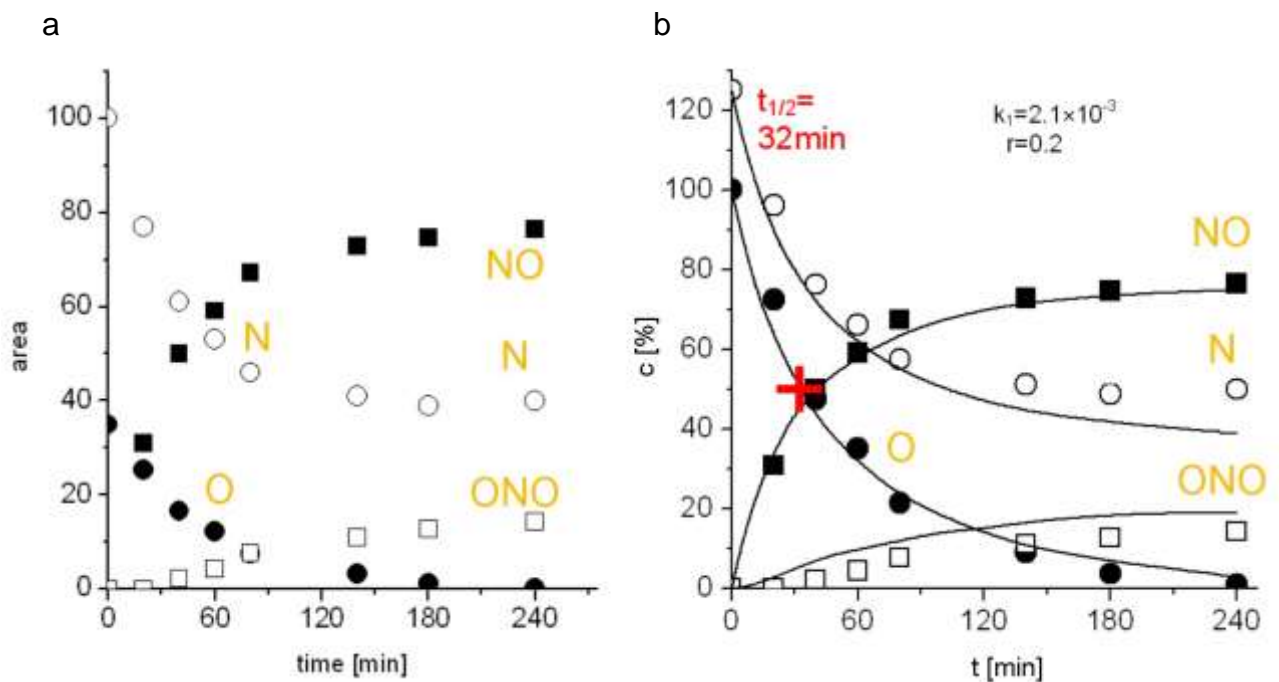


Abb. 5.23. Kinetische Auswertung: (a) Flächen der Peaks aus Abb. 5.22  
(b) Kinetik nach Abb. 5.21, Kurven nach Gl. 5.3

---

Mit dem kinetischen Gleichungssatz

$$dC_N/d\tau = -C_O C_N$$

$$dC_O/d\tau = dC_N/d\tau - dC_{NO}/d\tau$$

$$dC_{NO}/d\tau = -dC_N/d\tau - dC_{ONO}/d\tau \quad (5.3)$$

$$dC_{ONO}/d\tau = r C_O C_{NO}$$

$$\tau = k_1 C_{O,t=0} t \quad r = k_2/k_1$$

ergaben sich die in Abb. 5.23b angegebenen Daten der Geschwindigkeitskonstanten. Die Nebenreaktion ist fünfmal langsamer als die Hauptreaktion.

Die Kinetik musste in Kontext mit den Verhältnissen in den Himbeerpartikel-Ansätzen gebracht werden. Zwei Probleme stellten sich:

- Erstens war schwer abzuschätzen, welche lokale Konzentrationen den Organosilanen zuzuordnen waren, die auf den Silikaperlen sitzen. Deshalb wurde die Modellkinetik auch bei einer deutlich geringeren Konzentration von 0.04 mol/L durchgeführt. In Abb. 5.24 ist zu sehen, dass sich die Halbwertszeit dadurch auf ungefähr 2 h verlängerte.
- Zweitens enthielten die Stöber-Ansätze Ammoniak, der mit dem Amin in eine Konkurrenz treten konnte. Sie führt, wie in Abb. 5.25 formuliert, zu einem primären Amin (NHO). Dies veränderte den Reaktionsablauf merklich. Wie Abb. 5.26 beweist, wurde bei stöchiometrischem Einsatz von Ammoniak (0.25 mol/L) die Hauptreaktion zum NO langsamer und die Nebenreaktion zum NHO war fast gleich schnell.



Abb. 5.24.  
Umsatzkurve  
bei verschiedenen  
Anfangskonzentrationen

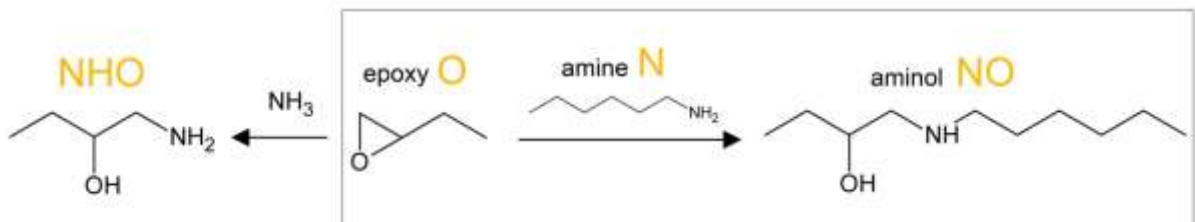
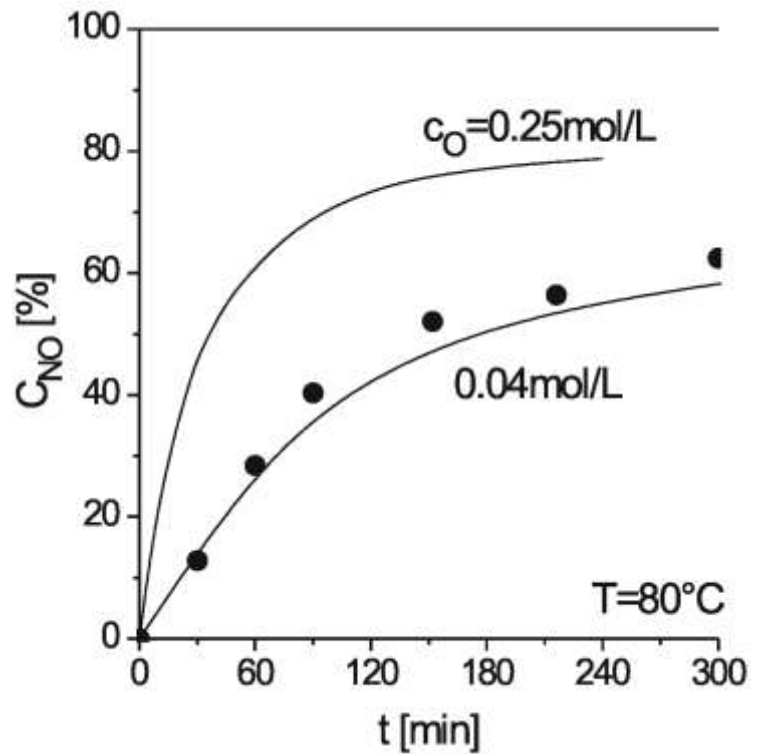
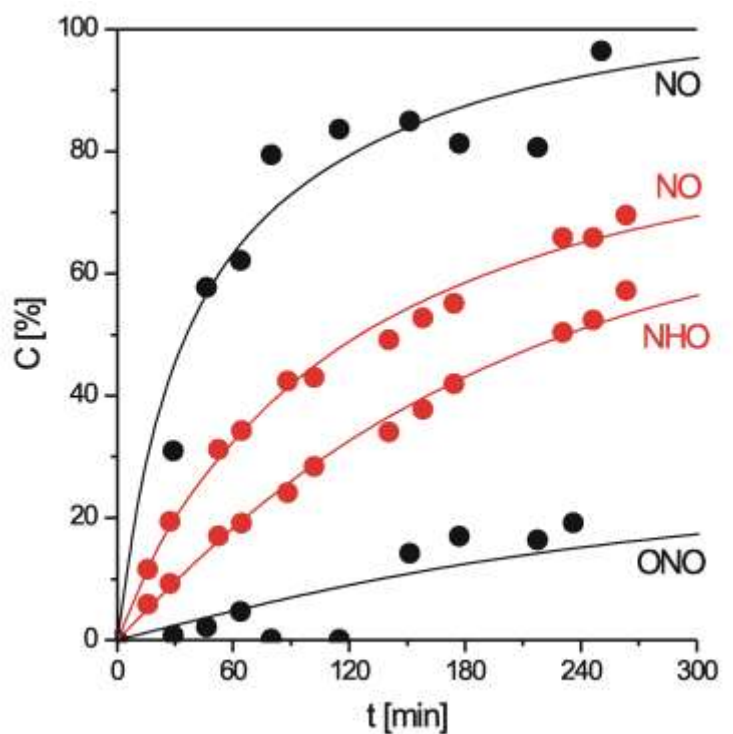


Abb. 5.25. Reaktion von Epoxybutan und Hexylamin und  
der Nebenreaktion von Epoxybutan mit Ammoniak

Abb. 5.26.  
Umsatzkurven von  
Produkt und Nebenprodukt  
mit (rot) und ohne (schwarz)  
Ammoniak



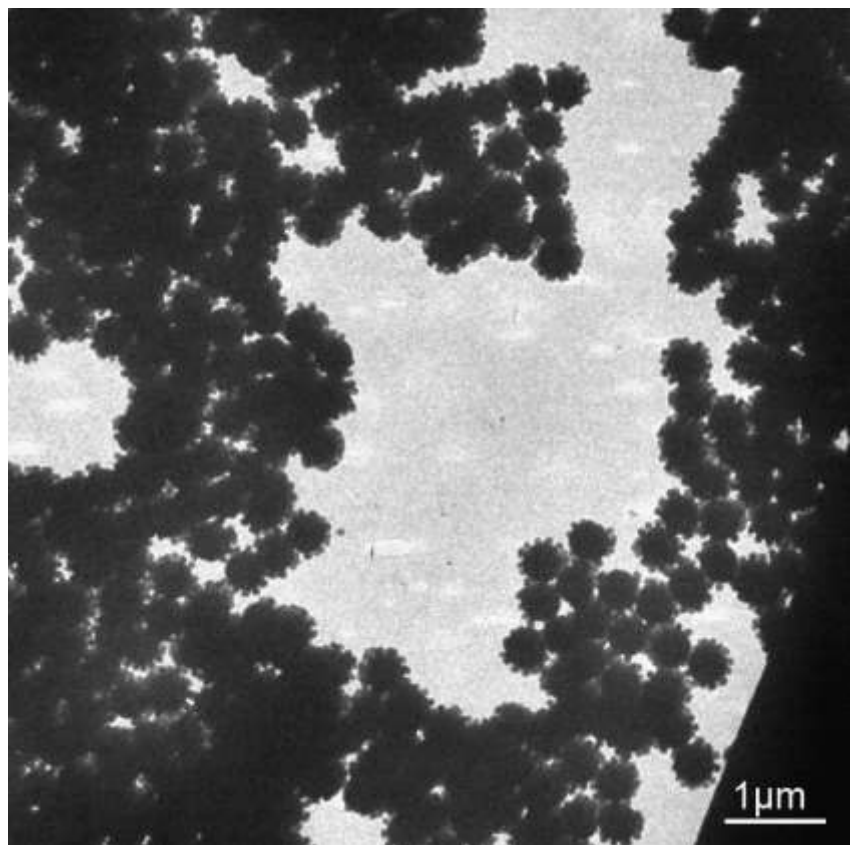


---

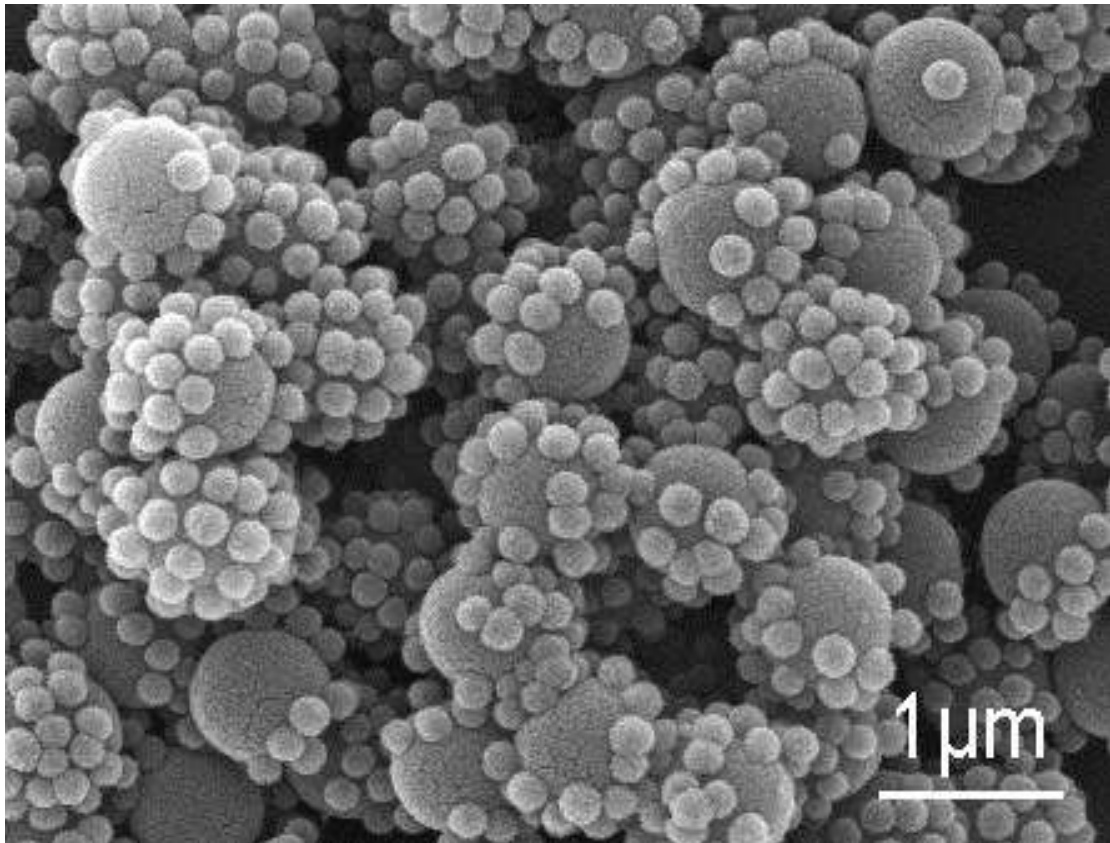
Daraus ergab sich folgendes Verfahren zur Synthese der Mikrohimbeerpartikel gemäß Abb. 5.19:

Die Kern- (400 nm) und Dekorpartikel (80 nm) aus Abb. 5.15 wurden getrennt nach Tab. 5.1 hergestellt, erstere bei 45 °C und letztere bei 55 °C. Beiden Dispersionen wurde das jeweilige Organosilan unverdünnt zugesetzt. Die Kernpartikel wurden daraufhin unter einem Stickstoffstrom zum Rückfluss erhitzt. Nachdem kein Ammoniak mehr freigesetzt wurde, wurde die Dekor-Dispersion im gewünschten Kern:Dekor-Verhältnis von 60:1 (Massenverhältnis ungefähr 1:2) zugegeben. Die gemeinsame Dispersion wurde unter kräftigem Stickstoffstrom weiter zum Rückfluss gekocht. Nach 2 h war die Reaktion beendet. Die Himbeerpartikel wurden in Dispersion gelagert. Abb. 5.27 zeigt Himbeerpartikel, die nach dieser Vorschrift hergestellt wurden.

*Abb. 5.27.  
TEM-Aufnahme eines  
Produkts aus  
Himbeerpartikeln*



In Abb. 5.28 ist eine hochaufgelöste REM-Aufnahme von Himbeerpartikeln zu sehen, deren Kerne mit Dekorperlen besetzt sind.



*Abb. 5.28. Hochaufgelöste REM-Aufnahme von Mikrohimbeerpartikeln*

## 6 Schichten

Im Folgenden wird erst das Benetzungsverhalten diskutiert, genauer als in Kap. 2, dann werden Schichten der Silikapartikel vorgestellt.

### 6.1 Benetzung

Jeder Tropfen auf einer festen Oberfläche ist durch einen Kontaktwinkel  $\theta$  gekennzeichnet, dem Innenwinkel der Tropfentangente am Tripelpunkt (Abb. 6.1). Am wichtigsten ist das Verhalten von Wassertropfen. Ihr Kontaktwinkel wird von den beiden Oberflächenspannungen  $\gamma_s$  des Festkörpers und  $\gamma_l$  des Wassers (72 mN/m) sowie der Grenzflächenspannung  $\gamma_{ls}$  zwischen beiden kontrolliert. Aus diesen ergibt sich nach der Young-Dupre-Gleichung der Kontaktwinkel  $\theta$ <sup>[145-148]</sup>:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{ls}}{\gamma_l} \quad (6.1)$$

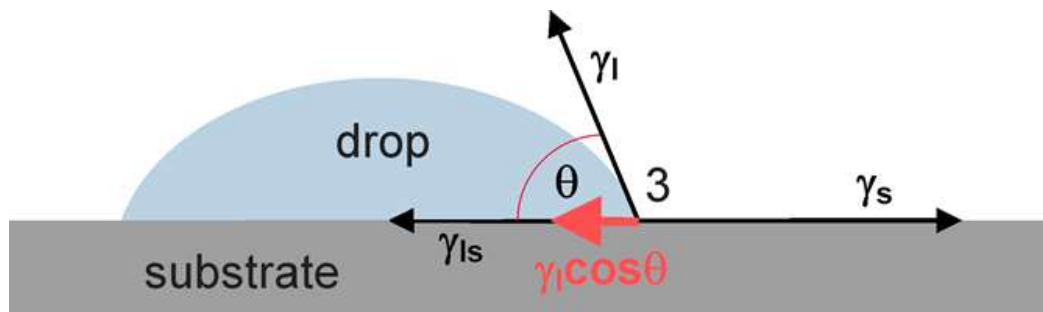


Abb. 6.1. Kontaktwinkel am Dreiphasenkontaktpunkt

In Abb. 6.2 ist (wie in Abb. 2.2) ein Tropfen auf einer hydrophoben (Abb. 6.2a) und einer ultrahydrophoben Schräge (Abb. 6.2b) dargestellt. Auf dem hydrophoben Substrat gleitet der Tropfen hinab, wobei die auf dem Substrat haftende Wasseroberfläche stets die gleiche bleibt. Der Tropfen rotiert also nicht. Er deformiert sich aber, so dass er vorn und hinten zwei oft deutlich verschiedene Kontaktwinkel aufweist ( $\theta_{front}$  und  $\theta_{back}$ ). Aus beiden ergibt sich die Hysterese<sup>[23,149]</sup>

$$\Delta\theta = \theta_{front} - \theta_{back} \quad (6.2)$$

Auf dem ultrahydrophoben Substrat rotiert der Tropfen dagegen und rollt abwärts, beinahe als Kugel. Seine beiden Kontaktwinkel sind fast gleich, er ist also fast hysteresefrei.

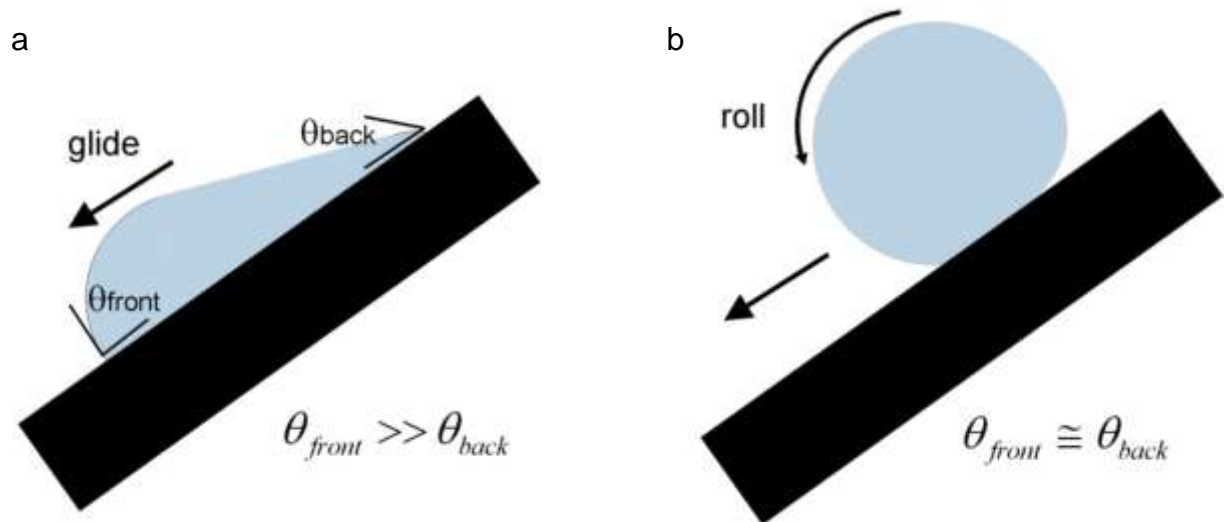


Abb. 6.2. Wassertropfen auf einer Schräge für (a) hydrophobe und (b) ultrahydrophobe Oberflächen

Die Winkel  $\theta$  wurden mit dem Messgerät in Abb. 6.4 bestimmt (Krüss DSA 100). Ein Wassertropfen definierter Größe ( $12 \mu\text{L}$ ) wird auf das Substrat gesetzt (Abb. 6.3). Er wird von hinten beleuchtet und von einer Kamera aufgenommen. Seine Kontur wird dann mit einem Computerprogramm registriert, das den Kontaktwinkel nach einem vorgegebenen Algorithmus automatisch ermittelt. Der Tropfen in Abb. 6.5a ist hydrophob, der in Abb. 6.5b ultrahydrophob.

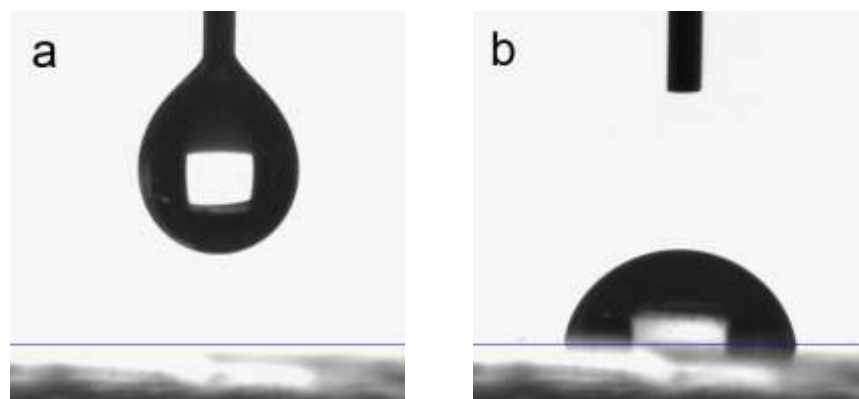


Abb. 6.3. Wassertropfen (a) vor und (b) nach dem Absetzen auf eine hydrophobe Oberfläche

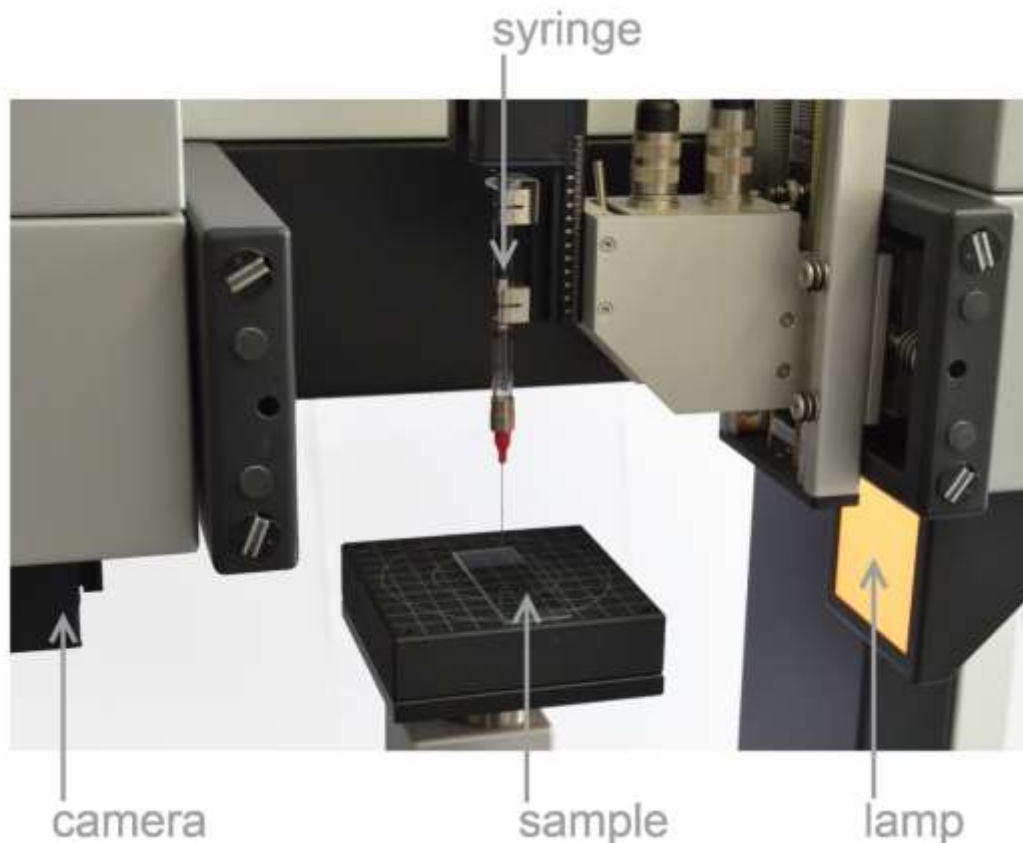


Abb. 6.4. Kontaktwinkelmesser DSA 100 der Firma Krüss

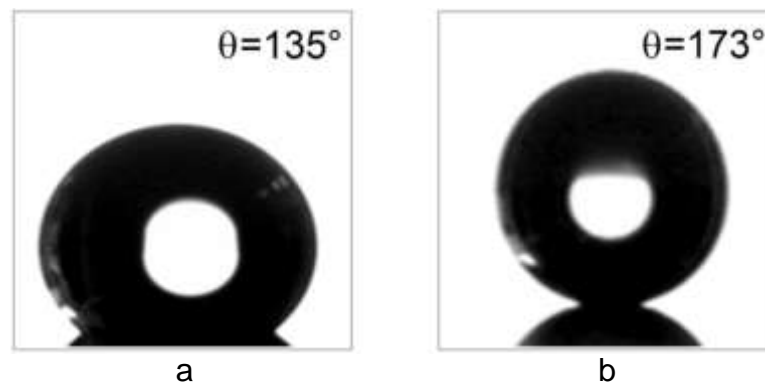


Abb. 6.5. Wassertropfen auf einer (a) hydrophoben und (b) ultrahydrophoben Oberfläche

An gleitenden Tropfen sind solche Messungen kaum möglich<sup>[150]</sup>. Die Winkel  $\theta_{\text{front}}$  und  $\theta_{\text{back}}$  werden deshalb auf andere Art an liegenden Tropfen simuliert. Wie Abb. 6.6 demonstriert, wird der Tropfen mit noch in ihm steckender Kanüle aufgesetzt und dann weiter vergrößert, wobei er gestaucht wird, bis er gleitet<sup>[151]</sup>. Davor wird der Winkel  $\theta_{\text{down}} = \theta_{\text{front}}$  gemessen. Anschließend wird er wieder verkleinert, wobei er gelangt wird, bis er abhebt. Davor wird der Winkel  $\theta_{\text{up}} = \theta_{\text{back}}$  gemessen.

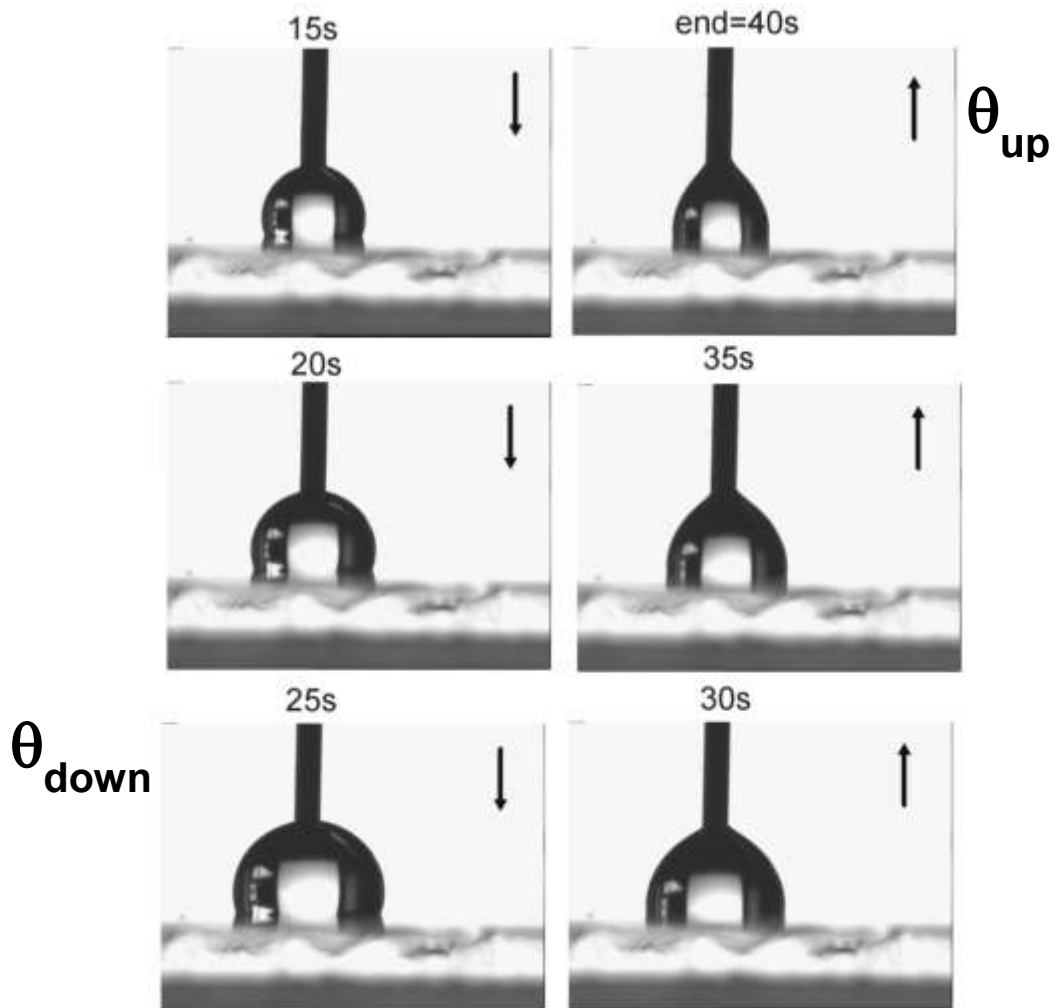


Abb. 6.6. Wassertropfen mit eingetauchter Kanüle wird beim Vergrößern gestaucht und beim Verkleinern gelängt<sup>[96]</sup>

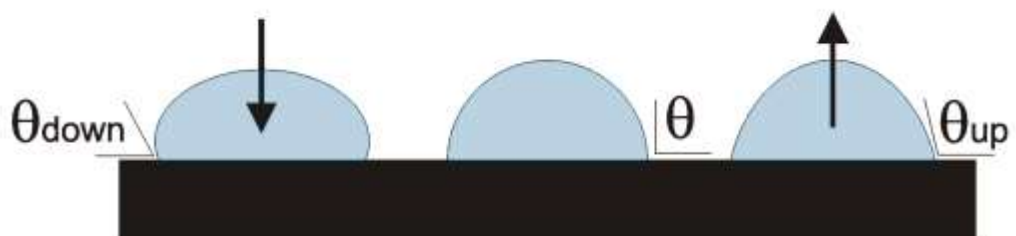


Abb. 6.7. Liegender Tropfen, beim Aufbringen gestaucht ( $\theta_{down}$ ) und beim Abziehen gelängt ( $\theta_{up}$ )

## 6.2 Modelle

Zwei Modelle beschreiben die gleitenden und rollenden Tropfen<sup>[152,153]</sup>, das Modell der homogenen Benetzung von Wenzel<sup>[28]</sup> und das Modell der heterogenen Benetzung von Cassie<sup>[29]</sup>.



Abb. 6.8. Benetzung einer Oberfläche nach (a) Wenzel und (b) Cassie

Wenzel und Cassie betrachten die Oberflächen verschieden, und zwar als Objekte, die durch die roten Linien in Abb. 6.8 angezeigt werden. Im Modell von Wenzel wird die Oberflächenrauigkeit ( $r$ ), definiert als Verhältnis der aktuellen Strukturoberfläche (rote Linie in Abb. 6.8a) zur Schattenfläche, als Grund für hohe Kontaktwinkel gesehen. Der Kontaktwinkel ( $\theta$ ) der rauen Strukturoberfläche ergibt sich aus dem der glatten Fläche ( $\theta_S$ ) nach:

$$\cos\theta = \frac{r(\gamma_S - \gamma_{ls})}{\gamma_l} = r \cos\theta_S \quad (6.3)$$

Es kommt nach Wenzel somit offenbar darauf an, eine möglichst raue Oberfläche zu schaffen ( $r \gg 1$ )<sup>[154]</sup>.

Im Modell von Cassie wird die effektive Oberfläche aber als eine glatte Fläche gewertet, die die Struktur durchschneidet (rote Linie in Abb. 6.8b). Diese Fläche besteht zu einem Anteil ( $f$ ) aus den Spitzentopflächen der Struktur mit dem Kontaktwinkel  $\theta_S$  und im übrigen aus Luft. Daraus resultiert für die raue Oberfläche der Kontaktwinkel

$$\cos\theta = f \cos\theta_S - (1 - f) \quad (6.4)$$

---

Es kommt nach Cassie also eher darauf an, möglichst wenige Strukturspitzen zu schaffen ( $f \rightarrow 0$ ), auf denen der Wassertropfen schwebt, ohne zwischen ihnen einzusinken.

Offensichtlich beschreibt das Wenzel-Modell eher hydrophobe Substrate, auf denen Tropfen haften, und das Cassie-Modell eher diejenigen ultrahydrophoben Substrate, auf denen die Tropfen schweben<sup>[155]</sup>.

Die beiden Modelle sind zweifellos zu einfach. Im konkreten Fall muss die Entscheidung, ob Wassertropfen die Strukturoberfläche ganz benetzen oder nur ihre Spitzen, stets dem Experiment überlassen bleiben. Der Wert der beiden Modelle liegt eher darin, dass sie auf den entscheidenden Unterschied hinweisen, dass Tropfen haften oder schweben und deshalb fließen oder rollen können. Nur schwebende Cassie-Tropfen können Schmutz aufnehmen und selbstreinigend wirken.

## **6.3 Oberflächenbehandlungen**

Die späteren Oberflächen müssen, um ultrahydrophob wirken zu können, zunächst noch nachbehandelt werden. In diesem Kapitel sollen die angewandten Verfahren beschrieben werden.

### **6.3.1 Plasmabehandlung**

Der Begriff des Plasmas wurde bereits 1928 von Langmuir geprägt<sup>[156]</sup>. Das Plasma ist ein nach außen neutrales, stark ionisiertes Gas. Der Plasmazustand kann mit diesen Eigenschaften als vierter Aggregatzustand beschrieben werden. Es kann prinzipiell für jedes Material ab einer bestimmten Temperatur erreicht werden. Anders als bei gewöhnlichen Gasen sind die Atome und Moleküle im Plasma größtenteils ionisiert, woraus sich die besonderen Eigenschaften erklären. Dazu zählen vor allem die hohe elektrische Leitfähigkeit und das charakteristische Emissionsspektrum elektromagnetischer Strahlung, das typischerweise im IR-, UV- und sichtbaren Bereich liegt und sich durch eine charakteristische Farberscheinung äußert.



Plasmen können nach unterschiedlichen Gesichtspunkten klassifiziert werden. Üblich sind die Unterteilung nach der Methode der Plasmaerzeugung, der Temperatur oder der Dichte des Plasma-Gases, die dessen physikalischen Eigenschaften maßgeblich beeinflusst. Abbildung 6.9 veranschaulicht das breite Spektrum, in dem Plasmen über viele Größenordnungen anzusiedeln sind.

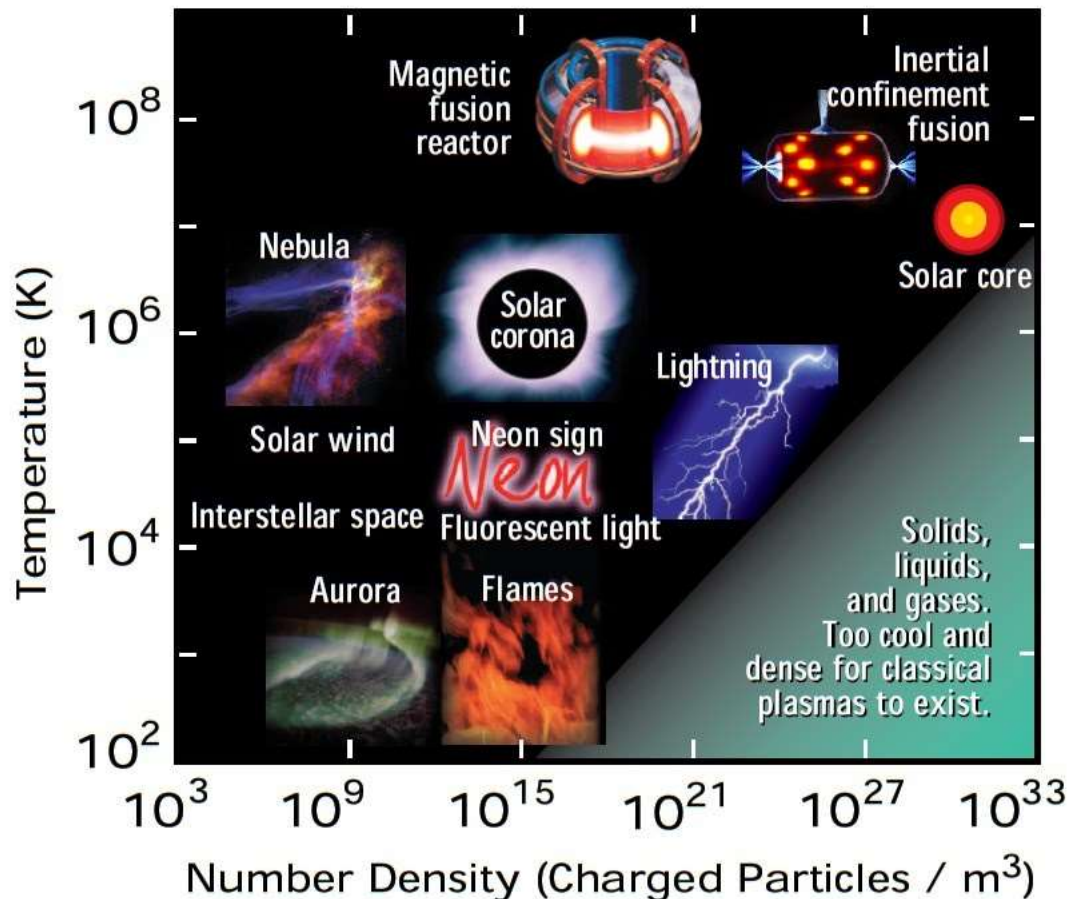


Abb. 6.9. Temperatur- und Dichtebereiche für verschiedene Plasmen<sup>[157]</sup>

In dieser Arbeit wurde ein Niederdruck-Plasma verwendet. Niederdruckplasmen sind nicht-thermische Plasmen. Die Ladungsträger rekombinieren fortwährend, sodass zur Aufrechterhaltung des Plasmas Energie zugeführt werden muss. Eingesetzt wurde die Plasmakammer Diener pico in Abb. 6.10 mit einem Mikrowellen-Wechselfeld zur Plasmaerzeugung. Dieses regt die Ladungsträger zur Oszillation an, wobei die Elektronen aufgrund ihrer deutlich kleineren Masse gegenüber den Protonen dem Wechselfeld besser folgen können. Es kommt deshalb zur Ladungstrennung.



*Abb. 6.10. Plasmakammer Diener Pico*

Die Plasmakammer wurde dazu verwendet, Polymere definiert abzutragen. Beim Plasmaätzen werden drei Effekte ausgenutzt. Erstens schlagen die beschleunigten Ionen beim Auftreffen kleinste Partikel aus der Oberfläche (Mikro-Sandstrahlen). Zweitens führen chemische Reaktionen des ionisierten Gases zur Zersetzung der Oberfläche. Drittens werden Polymerketten durch die UV-Strahlung gespalten. Durch die Wahl des Plasmagases kann beeinflusst werden, welcher Mechanismus überwiegt.

Der eingesetzte Sauerstoff zählt zu den Korrosivgasen, die zum reaktiven Ätzen verwendet werden. Die Ionen und Radikale des Gases reagieren dabei mit der Oberfläche. Beim Sauerstoffplasma handelt es sich um ein schwach ionisiertes Plasma. Die Radikale überwiegen gegenüber den Ionen um drei bis vier Größenordnungen<sup>[187]</sup>. Dementsprechend ist der Polymerabbau ebenfalls größtenteils radikalisch. Der aktivierte Singulett-Sauerstoff greift unter Abstraktion von Wasserstoffatomen zunächst die Polymeroberfläche an. Weitere Radikalreaktionen spalten dann die Ketten und bauen das Polymer ab. Verschiedene Polymere lassen sich unterschiedlich schnell abbauen. Silika wird dagegen nicht abgebaut.

---

### 6.3.2 Gasphasenabscheidung (CVD)

Der Begriff chemische Gasphasenabscheidung (CVD) fasst eine ganze Gruppe von Beschichtungsverfahren zusammen. Die CVD ist von der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD) zu unterscheiden. Entscheidend bei der CVD ist, dass eine flüchtige Verbindung aus der Gasphase auf einem Festkörper reagiert. Typischerweise werden CVD-Prozesse bei vermindertem Druck durchgeführt, um Gasphasenreaktionen zu minimieren. In dieser Arbeit wurde die CVD verwendet, um die Partikelschichten mit einem Siloxan zu funktionalisieren. Dabei wurden die sehr reaktiven Trichlorsilane im Vakuum bei Raumtemperatur verdampft, die dann in 16 h auf der Oberfläche reagierten.

### 6.3.3 Hydrophobierung

Bisher wurde die Struktur der Oberflächen in den Vordergrund gerückt. Aber auch die beste Struktur nutzt für den Lotus-Effekt nichts, wenn sie mit polaren Molekülen bedeckt ist. Bei den Mikrohimbeerpartikeln sind sie mit Hydroxy- und Aminofunktionen besetzt. Diese müssen deaktiviert werden, wofür die beiden Methoden in Abb. 6.11 verfügbar sind.

Erstens können die Funktionen bei sehr hoher Temperatur ausgebrannt werden. Die Oberfläche ist danach nur noch mit SiOSi-Brücken bedeckt. Diese Methode ist allerdings auf Schichten auf temperaturbeständigen anorganischen Trägern beschränkt. Zweitens und allgemeiner anwendbar können alle Funktionen durch ein reaktives Sauerstoffplasma in SiOH-Funktionen umgewandelt werden, die dann in einem CVD-Schritt mit einem Organosilan hydrophobiert werden können. In der Industrie üblich ist die Verwendung von Alkylsilanen, meist Dimethyldichlorsilan<sup>[158]</sup>. Noch wirksamer sind allerdings die Fluorsilane<sup>[159]</sup>, die jedoch aufgrund ihrer Fluorfunktionen technisch keine Anwendung finden. In dieser Arbeit wurde stets mit dem Fluorsilan 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltrichlorosilan (PFOS) in Abb. 5.18a hydrophobiert.

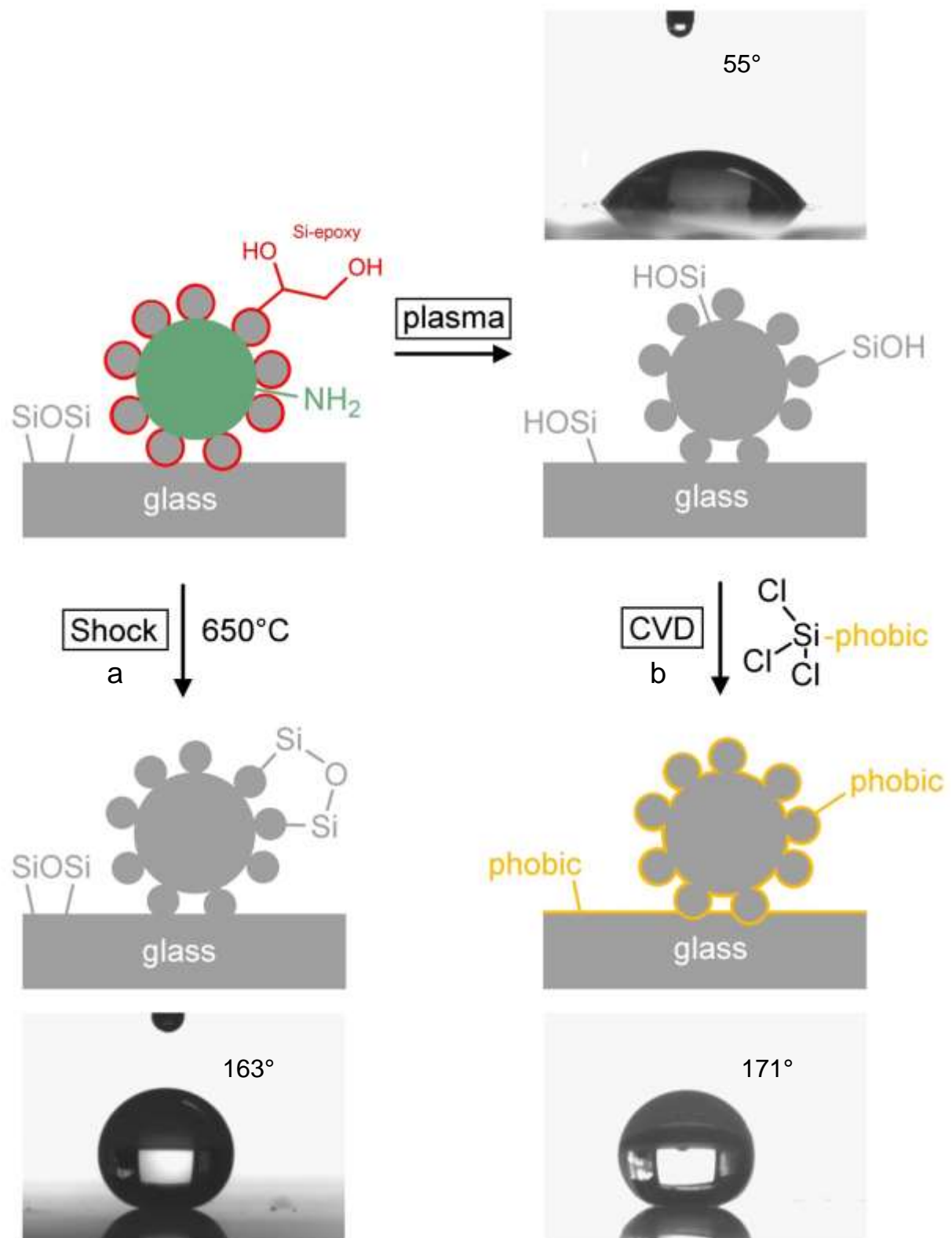


Abb. 6.11. Hydrophobierung der originalen Himbeeroberfläche (oben links):  
(a) Hitzeschockverfahren, (b) CVD-Verfahren mit Organosilanen

## 6.4 Schichten aus einfachen Kugeln

Zunächst wurden Schichten aus einfachen Silikaperlen durch Rakeln präpariert, um die Ordnung in ihnen zu studieren. Dabei stellte sich heraus, dass diese monodispersen Perlen extrem zum Kristallisieren neigen. Trocknen und Aufschleudern von Dispersionen lieferten fast immer fast perfekt kristalline Schichten wie in Abb. 6.12a. Wie Abb. 6.12b beweist, in der eine Monolage von Äpfeln in einem Swimming Pool gezeigt wird, ist dies nicht ungewöhnlich: Monodisperse Kugelschichten aller Art neigen zur Kristallisation, wenn sie bewegt werden<sup>[158,160-164]</sup>. Dies wird dazu genutzt, Farbschichten herzustellen, die ihre winkelabhängige Farbe der Reflektion an den kristallinen Netzebenen nach Bragg verdanken (Abb. 6.13a)<sup>[165-167]</sup>. Sie werden als Syntheseopale bezeichnet, weil auch die Naturopale, die zu den Halbedelsteinen zählen, ihr Farbspiel solchen Kristallordnungen verdanken (Abb. 6.13b).

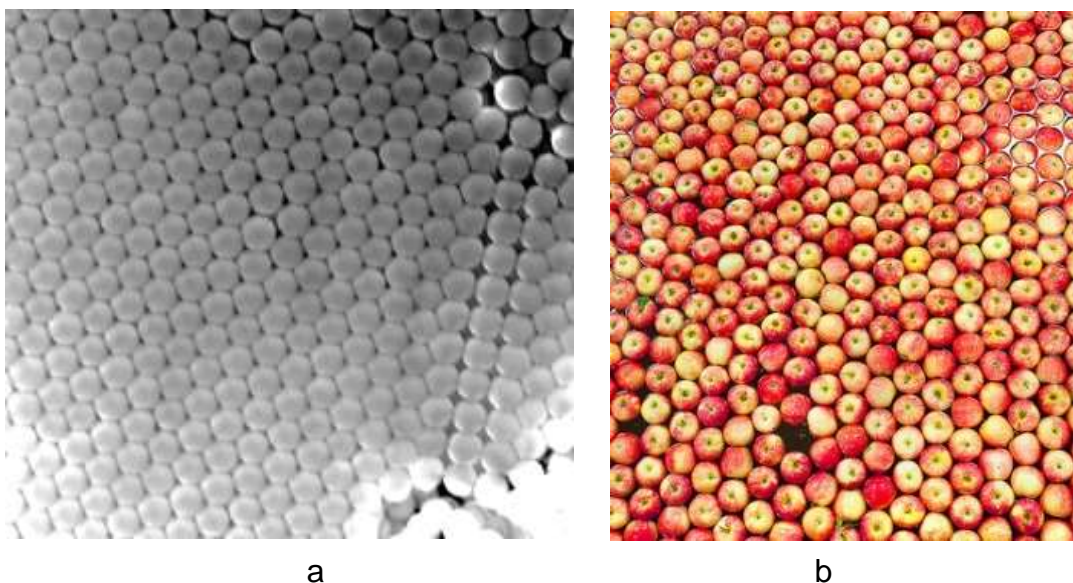


Abb. 6.12. Kristalline Kugelschichten: (a) Silikaperlen, (b) Äpfel auf Wasser<sup>[168]</sup>

Beim Trocknen reicht die im Endstadium noch vorhandene Beweglichkeit aus, um die Kristallisation zu bewirken<sup>[169]</sup>. Die Perlen ordnen sich im schon fast trockenen Zustand zum Gitter. Deshalb wurde versucht, durch schnellstmögliches Trocknen auf einer heißen Platte ungeordnete Schichten zu erzeugen. Wie Abb. 6.14 beweist, entstand auch dann noch eine recht geordnete Schicht, die man nicht als amorph bezeichnen kann.



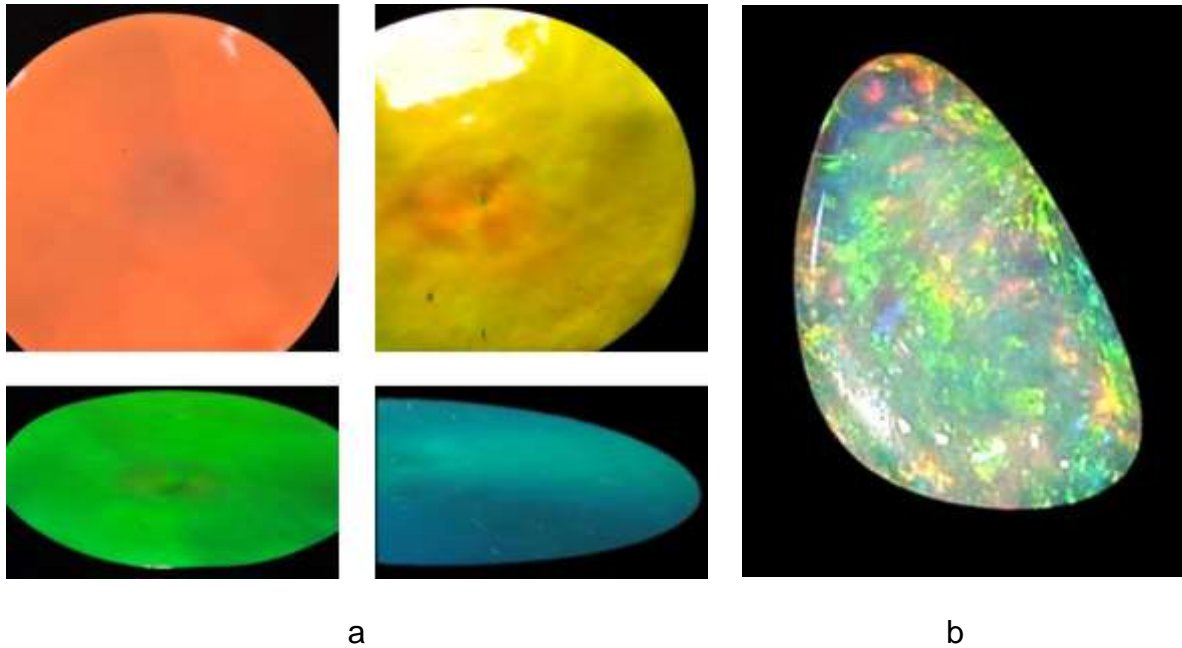


Abb. 6.13. Reflektion am Gitter kristalliner Perlen: (a) Synthese-, (b) Naturopal<sup>[170]</sup>

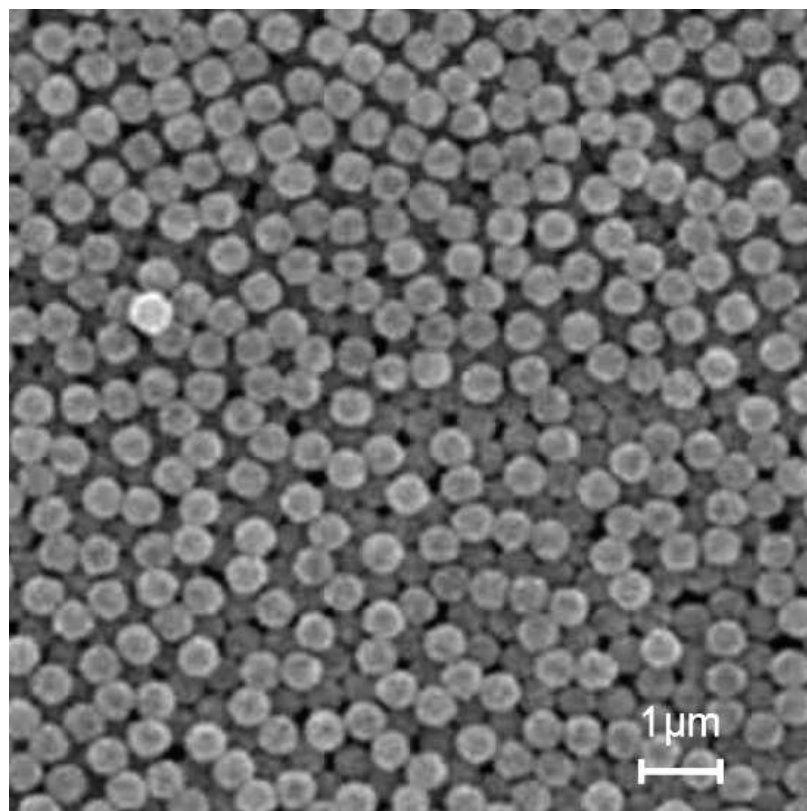


Abb. 6.14.  $\text{SiO}_2$ -Perlschicht nach schnellstmöglichem Trocknen

Nach Hydrophobierung erreichen geordnete Silikaperlschichten einen Kontaktwinkel von  $105^\circ$  und ungeordnete Silikaperlschichten einen Kontaktwinkel von  $107^\circ$  (Abb. 6.15). Die schwach strukturierten Perlschichten sind somit nicht hydrophober als glatte Glasflächen.

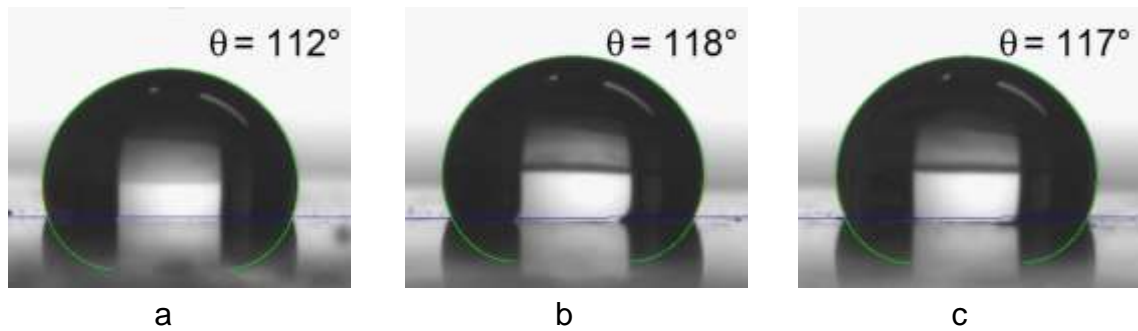


Abb. 6.15. Wassertropfen und Kontaktwinkel auf einer PFOS-beschichteten (a) Glasfläche, (b) geordneten Perlschicht, (c) ungeordneten Perlschicht

## 6.5 Mikrohimbereerschichten

Es gibt eine Vielzahl von Verfahren zur Herstellung von Partikelschichten. In Kap. 4 wurde für Himbeerpartikel bereits eine Methode beschrieben, nach der die Partikel auf speziell funktionalisierten Oberflächen vorsichtig abgelegt werden. Für spätere Anwendungen ist essenziell, dass verschiedene Substrate mit upsacalefähigen Prozessen beschichtet werden können.

Schichten aus wässrigen Dispersionen der Mikrohimberepartikel wurden durch Rakeln, Aufschleudern und Aufziehen hergestellt.

### 6.5.1 Rakeln

Mit der Spiralrakel in Abb. 6.16a wurden Dispersionen verschiedener Konzentration auf verschiedene Substrate gerakelt. Dann wurden die Schichten getrocknet.

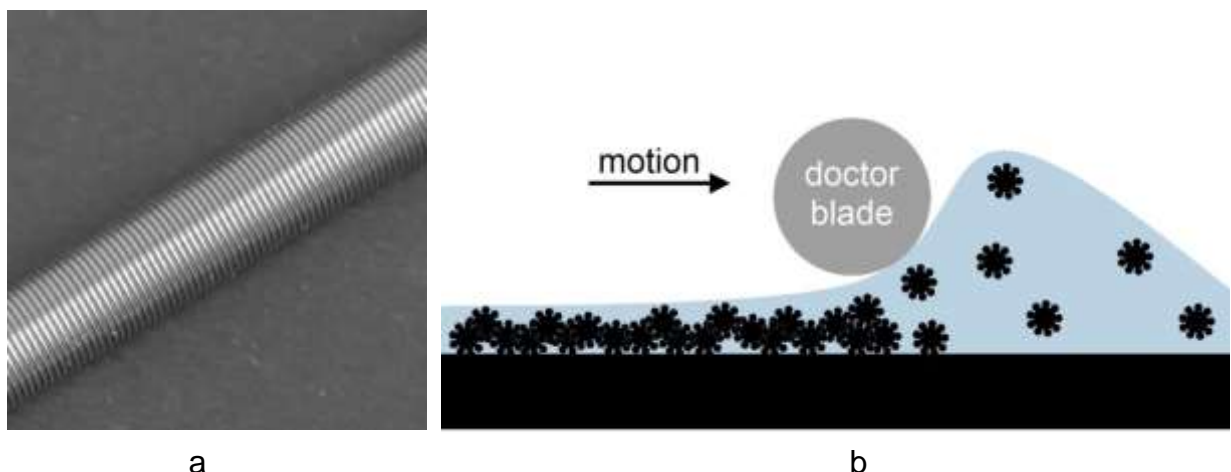


Abb. 6.16. Rakeln: (a) Rakel (R.D.S. Webster, RDS26), (b) Prozess

In Abb. 6.17 wird der Effekt der Konzentration der Partikel auf einem Glasträger demonstriert, der zuvor im Sauerstoffplasma hydrophiliert wurde. Nur aus hochverdünnten Dispersionen gelangen ebene Schichten mit ungefähr 15 Partikellagen entsprechend 5-8  $\mu\text{m}$  Dicke. Bei höheren Konzentrationen wurden die Schichten dicker sowie körnig und irregulär. Offenbar agglomerierten die Partikel in der überschichteten Dispersion und sedimentierten auf die Oberfläche. Zwischen den Inseln agglomerierter Himbeerpartikel finden sich große glatte Flächen, die die Ultrahydrophobie zerstören. Bei besonders hohen Konzentrationen resultieren aufgrund der Schichtdicke wieder geschlossene Partikelschichten, die nach Hydrophobierung ebenfalls wieder ultrahydrophob waren (Abb. 6.18).

Aus hochverdünnten Dispersionen gelangen auch auf Kunststoffen ebene Schichten (Abb. 6.19). Die Hydrophilie des Glases war also nicht entscheidend. Nach Hydrophobierung mit dem Fluorsiloxan waren alle Schichten ultrahydrophob (Abb. 6.20).

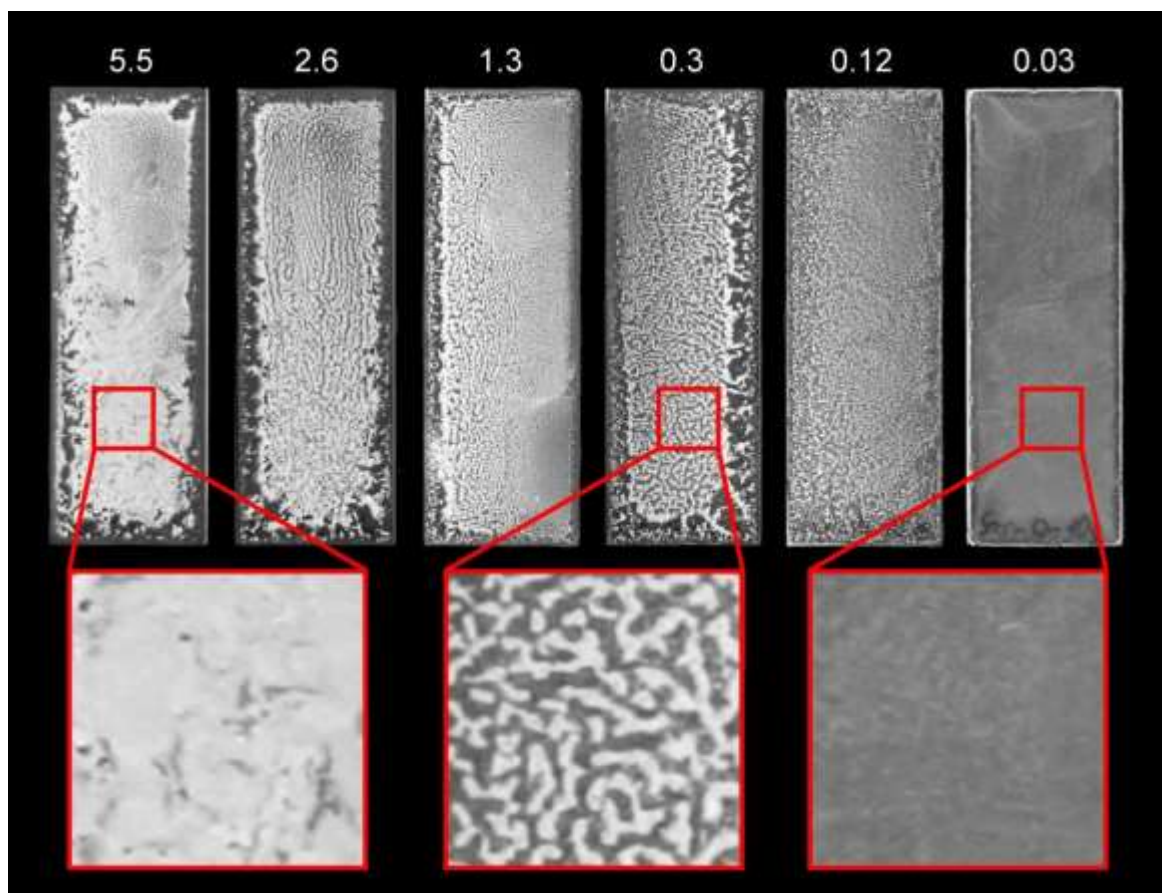
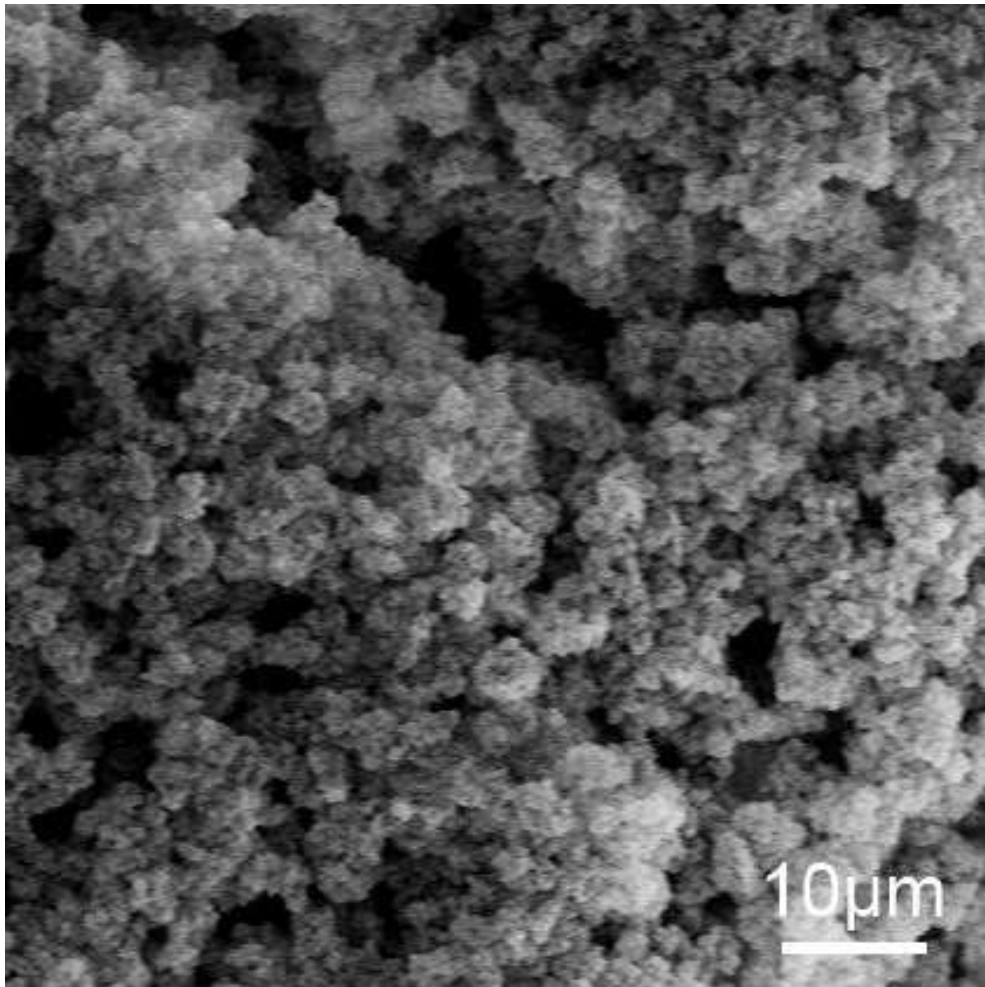
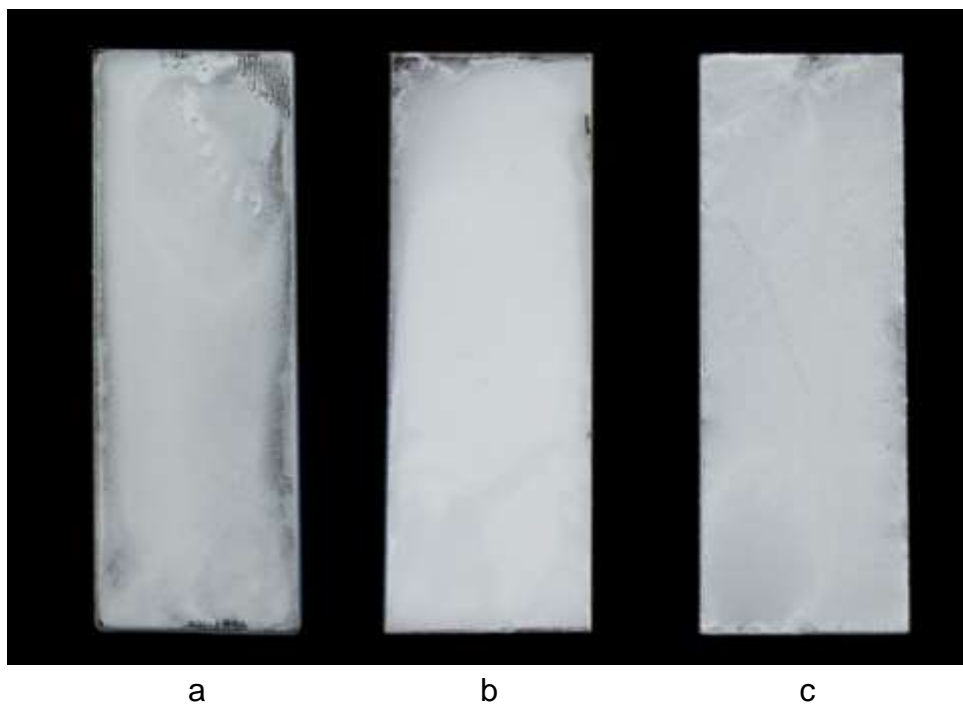


Abb. 6.17. Glasobjektträger nach Horizontaltrocknung von Himbeer-Dispersionen unterschiedlicher Feststoffkonzentration<sup>[171]</sup>





*Abb. 6.18. REM-Aufnahme einer horizontal-getrockneten Schicht aus einer 5.5 Gew%igen Dispersion*



*Abb. 6.19. Gerakelte Schichten auf (a) Glas, (b) Polycarbonat, (c) Polystyrol*

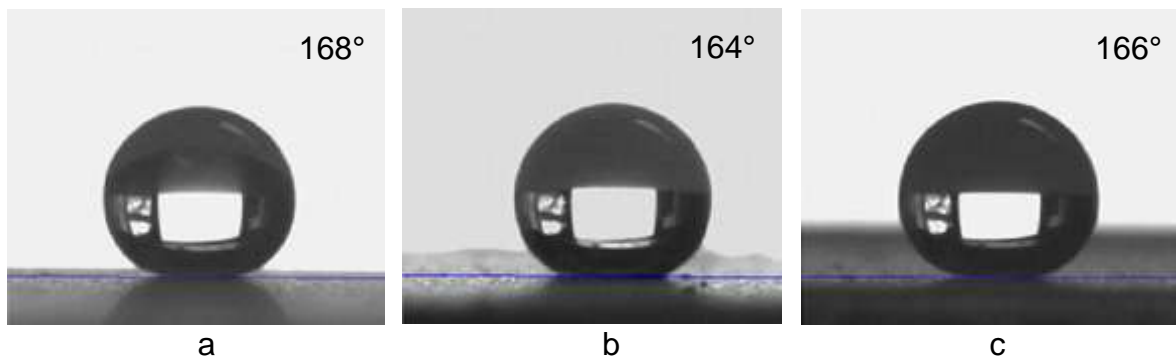


Abb. 6.20. Wassertropfen auf hydrophobierten Himbeerflächen auf (a) Glas, (b) Polycarbonat, (c) Polystyrol

Auch die ebenmäßigsten Schichten erwiesen sich auf der Mikrometerskala als ausgesprochen rau. Die REM-Aufnahme einer gerakelten Himbeerschicht in Abb. 6.21 zeigt eine stark zerklüftete Oberfläche. Trotz einer Vielzahl zerstörter Himbeerpartikel ist diese Oberfläche ultrahydrophob.

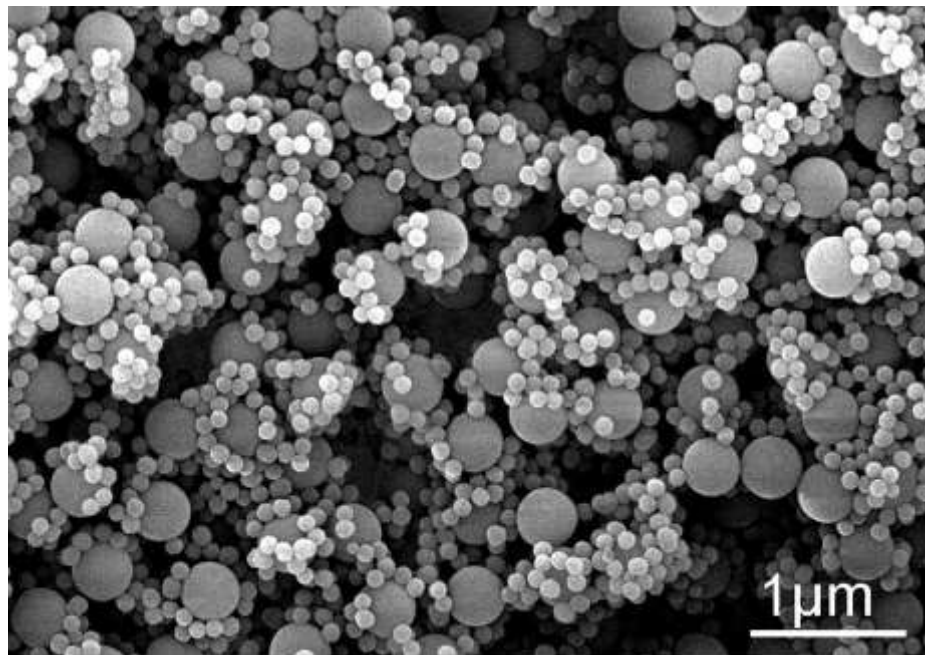


Abb. 6.21. Zerklüftete Rakelschicht von Himbeerpartikeln aus Abb. 6.19

## 6.5.2 Aufschleudern

Ein übliches Verfahren zur Erzeugung ebenmäßiger Schichten ist das Aufschleudern (spin coating). Auch mit dieser Methode wurden Himbeerpartikelschichten hergestellt. Bei der Rotation der Trägerscheibe erzeugt die Zentrifugalkraft einen starken Konvektionsstrom (Abb. 6.22). Agglomerationseinflüsse und Sedimentationseffekte, wie beim Rakeln, sind schwach.

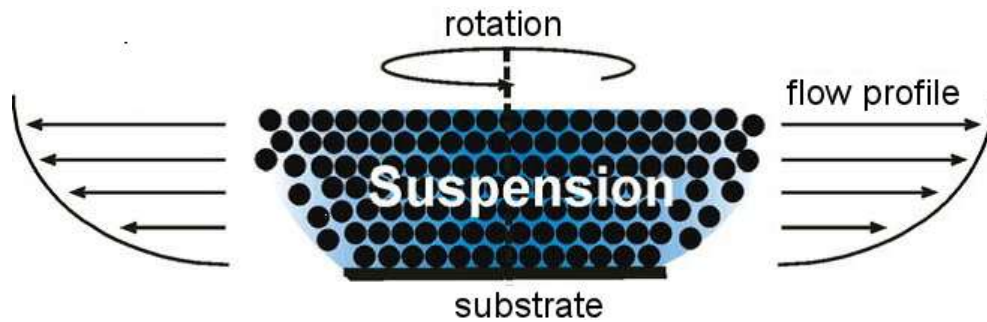


Abb. 6.22. Fließschema bei der Schleuderbeschichtung<sup>[141]</sup>

Bei sehr verschiedenen Konzentrationen entstanden die recht ähnlichen Schichten in Abb. 6.23. Bei hohen Konzentrationen waren sie besonders ebenmäßig und ultrahydrophob. Bei niedrigeren trat eine Struktur von radialen Striemen zutage, derentwegen die Kontaktwinkel sanken. Abb. 6.24 zeigt REM-Aufnahmen solcher mikroskopischen Strömungskanäle. Die über weite Bereiche unstrukturierte und glatte Trägeroberfläche ist gut zu erkennen.

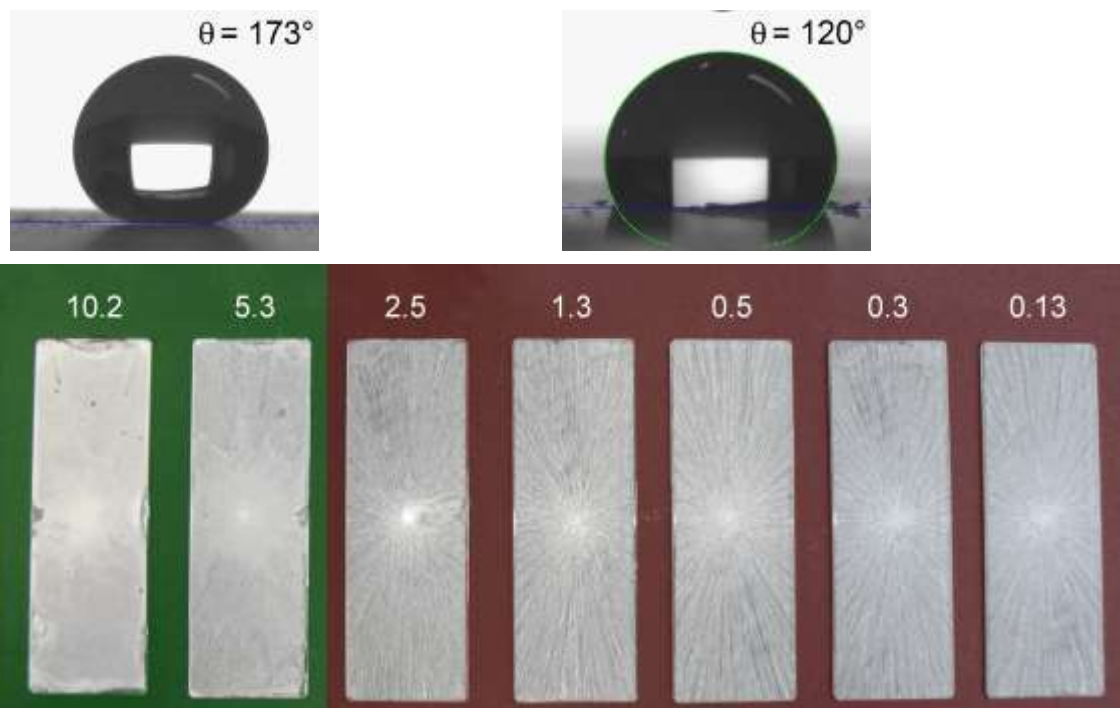
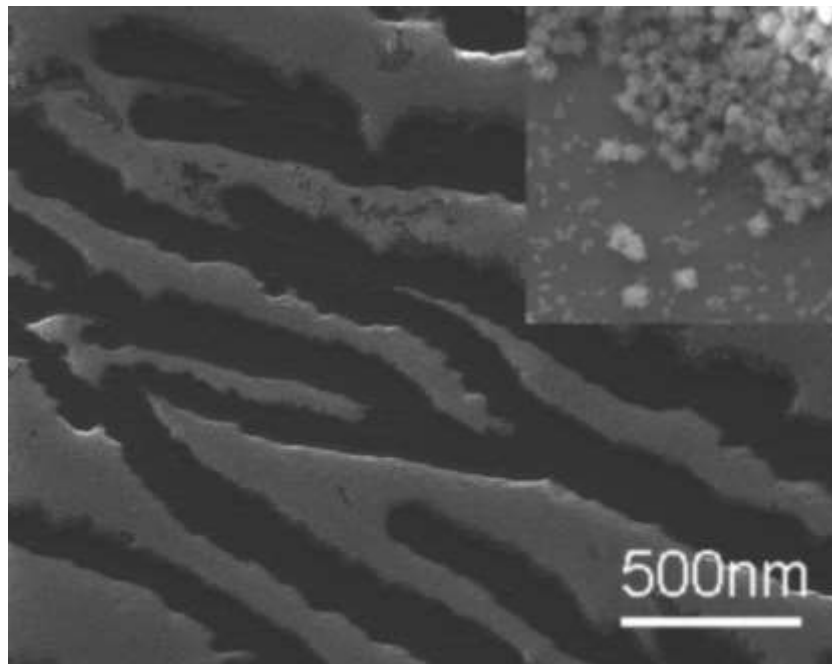


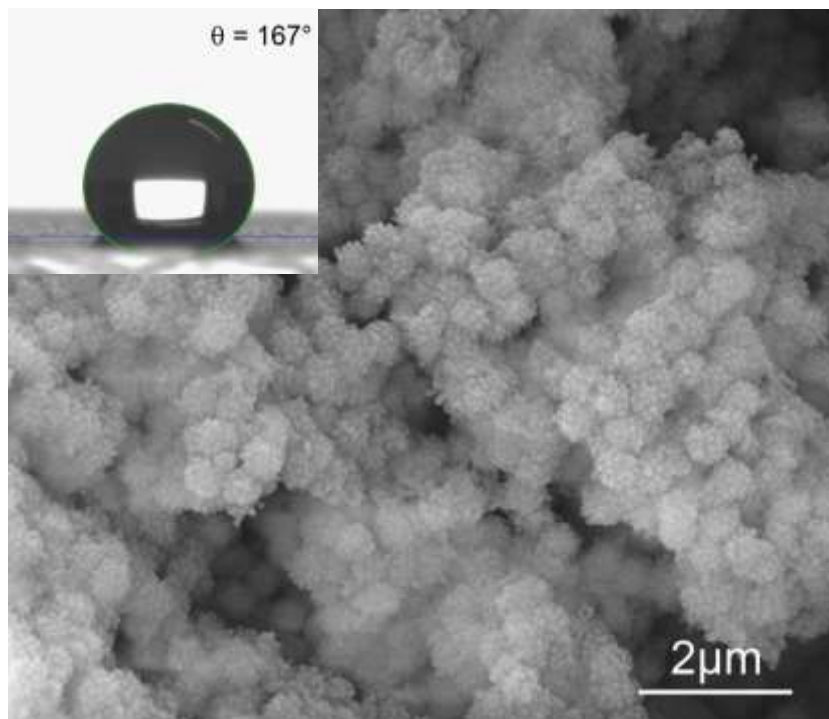
Abb. 6.23. Gespincoatete Himbeerschichten, grün: ultrahydrophob, rot: hydrophob

Aufgeschleuderte ultrahydrophobe Schichten aus Dispersion hoher Konzentration waren, wie die Schichten in Kap. 6.5.1, ebenfalls oberflächlich sehr rau. Abb. 6.25 zeigt die Struktur der Schleuderschicht aus der 10 Gew% Dispersion, die nach Hydrophobierung einen Kontaktwinkel von  $167^\circ$  erreichte.



*Abb. 6.24. REM-Aufnahme einer Schicht aus einer hochverdünnten Dispersion*

Ähnlich den Erfahrungen bei der Rakelbeschichtung konnte auch hier festgestellt werden, dass für ultrahydrophobe Eigenschaften eine geschlossene Himbeerpartikelschicht gewährleistet werden muss. Schichten mit Kanälen (Abb. 6.21) waren nicht ultrahydrophob.



*Abb. 6.25. REM-Aufnahme einer aufgeschleuderten Himbeerpartikelschicht aus 10 Gew%iger Dispersion*

### 6.5.3 Aufziehen

Schichten wurden auch mit zwei Varianten des Aufziehens aus der Dispersion hergestellt. Bei der ersten, dem Vertical Depositioning (Abb. 6.26), wird ein Objektträger in die Dispersion gestellt, wonach man diese trocknen lässt. Während der Meniskus des Wassers stetig fällt, zieht die Partikelschicht auf den Träger auf. Diese Methode wurde aufgegeben, weil die Veränderung der Partikelkonzentration über den Trocknungsprozess grundlegende Änderungen der Partikelschicht zur Folge hatte. Die Schichten waren sehr ungleichmäßig. Wie auch bei der horizontalen Trocknung von Rakelschichten konnten gleichmäßige Schichten nur bei sehr geringer Konzentration ( $< 0.1$  Gew%) erzielt werden.

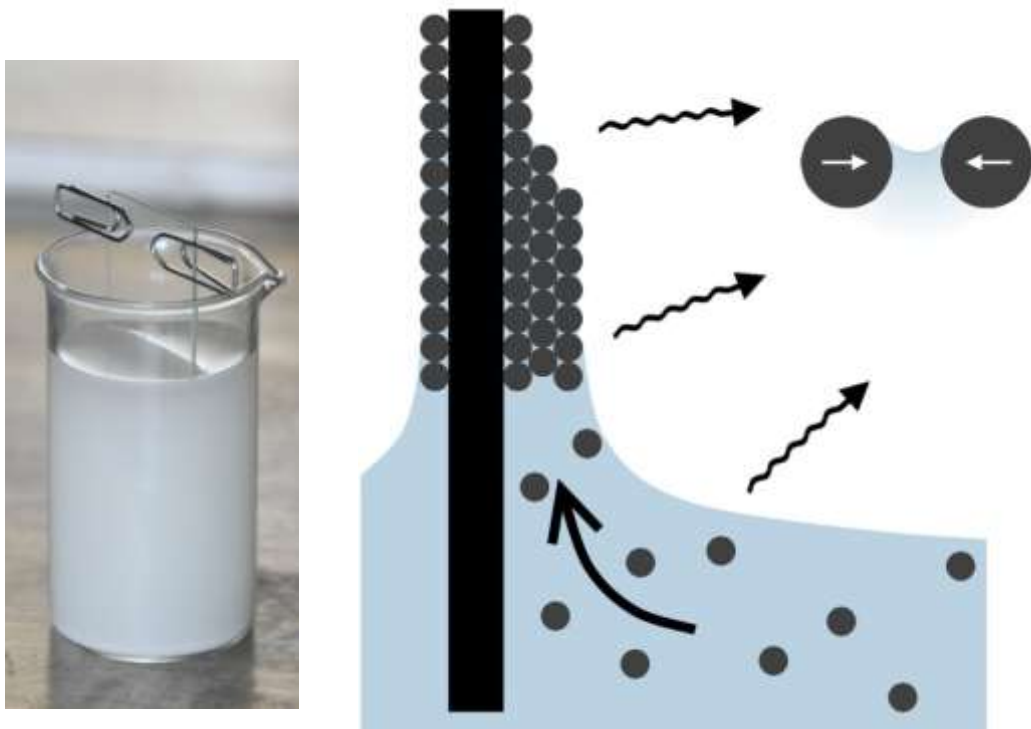


Abb. 6.26. Vertical Deposition: (a) Versuch, (b) Schema des Aufziehens

Stattdessen bewährte sich aber die zweite Variante, die Tauchbeschichtung, bei der der eingetauchte Objektträger langsam wieder aus der Dispersion gezogen wird. Dieser Vorgang kann mehrfach wiederholt werden, so dass auch für niedrig konzentrierte Dispersionen geschlossene Schichten erzielt werden, deren Schichtdicke genau eingestellt werden kann (Abb. 6.27)<sup>[172]</sup>. Die Schichten werden mit der Zahl der Tauchvorgänge (dips) immer ebenmäßiger und wurden schließlich ultrahydrophob. Auf Kunststoffen gelangen ebenfalls entsprechende Schichten



(Abb. 6.28). Die Schichten waren ebenso zerklüftet strukturiert wie bei den anderen Methoden (Abb. 6.29).

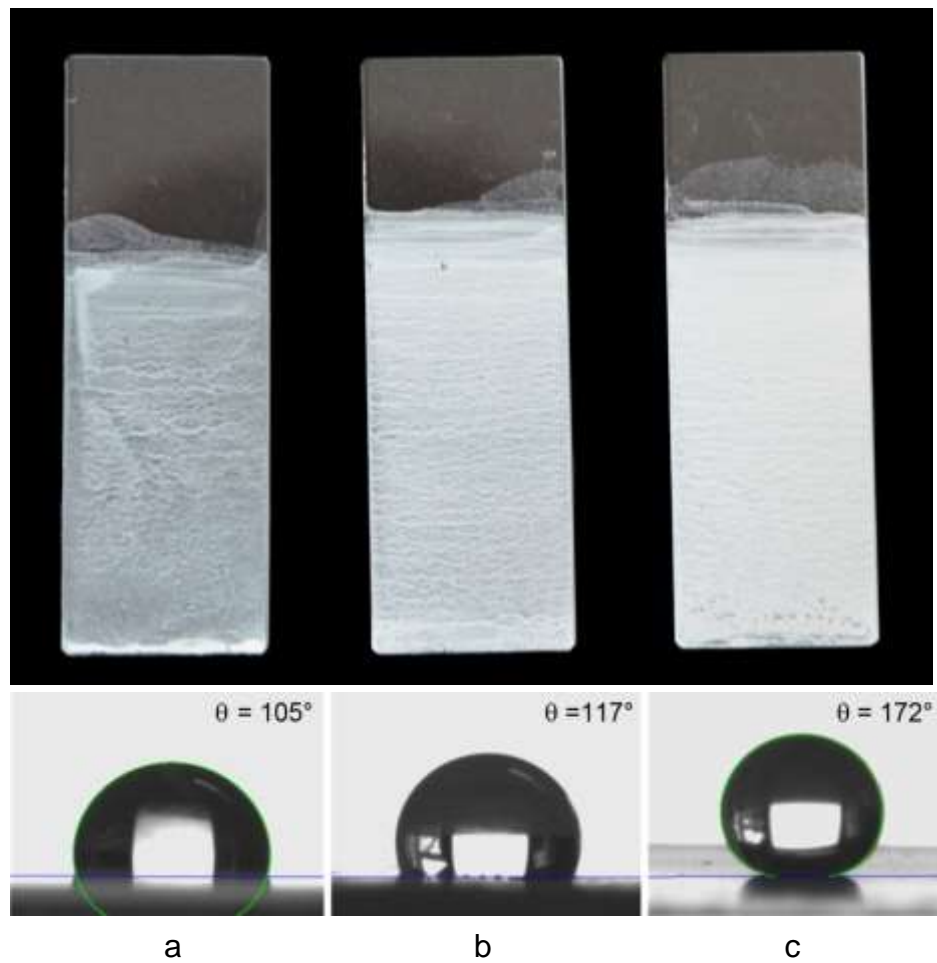


Abb. 6.27. Tauchbeschichtete Träger nach (a) 10, (b) 50, (c) 100 dips

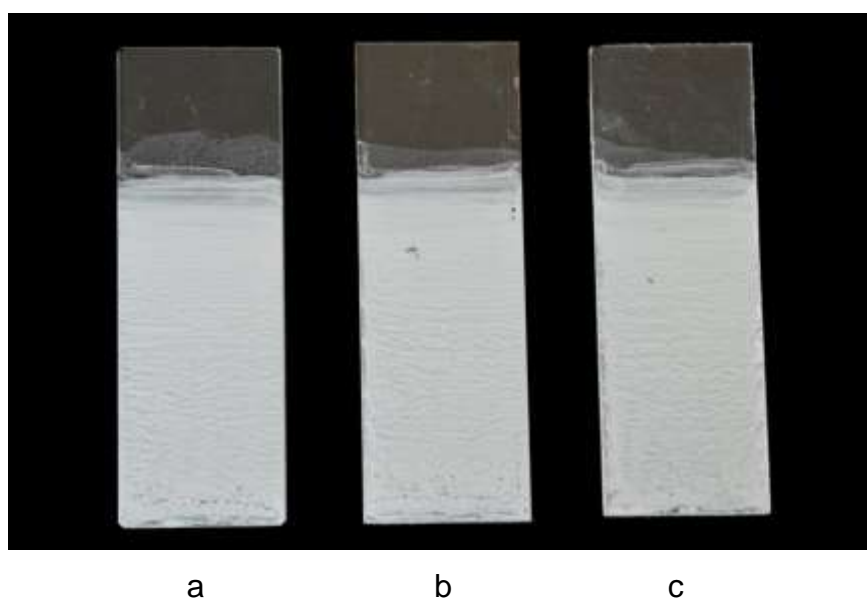
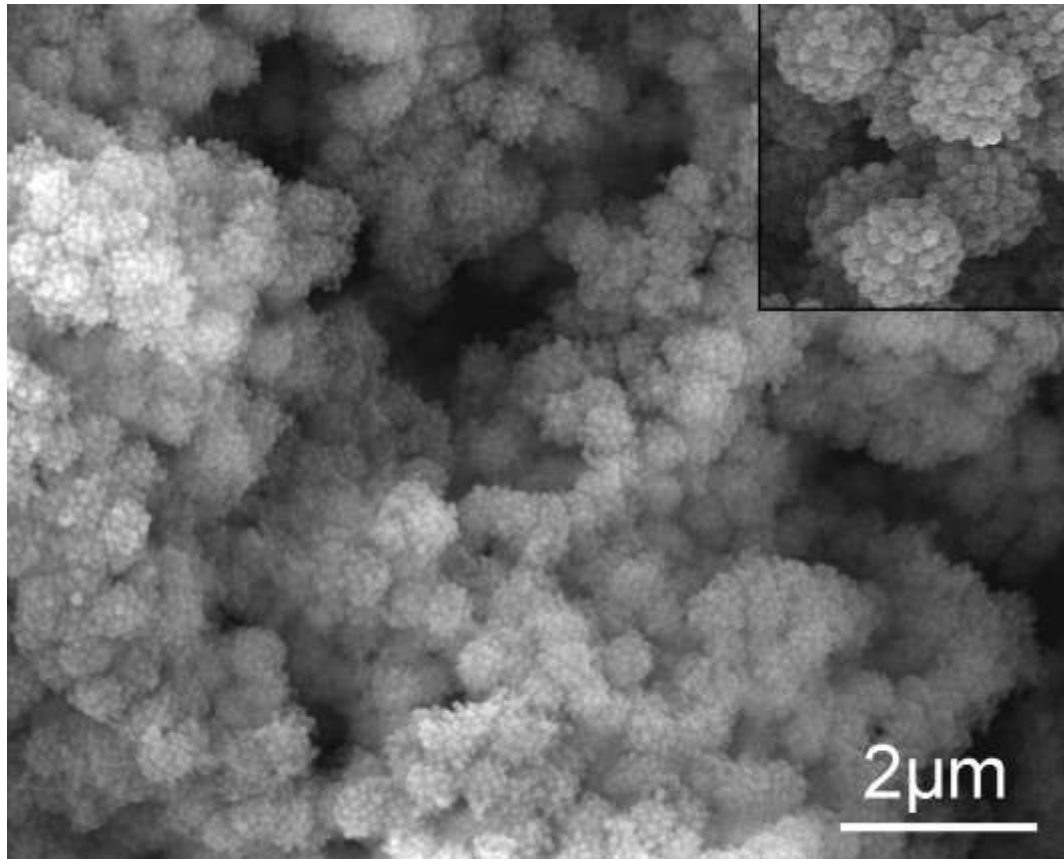


Abb. 6.28. Tauchbeschichtete Proben auf (a) Glas, (b) Polycarbonat und (c) Polystyrol



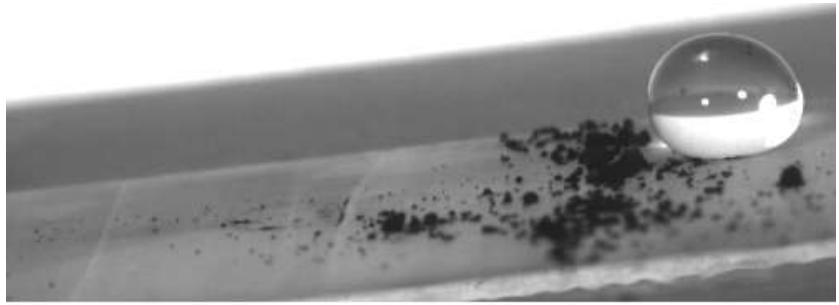
*Abb. 6.29. REM-Aufnahme einer zerklüfteten Himbeerpartikelschicht nach Tauchbeschichtung*

Mit allen Methoden gelangen somit ultrahydrophobe Schichten. Allerdings erscheint nur das Verfahren des Rakelns als industrietauglich. Deshalb wurde es fortan bevorzugt.

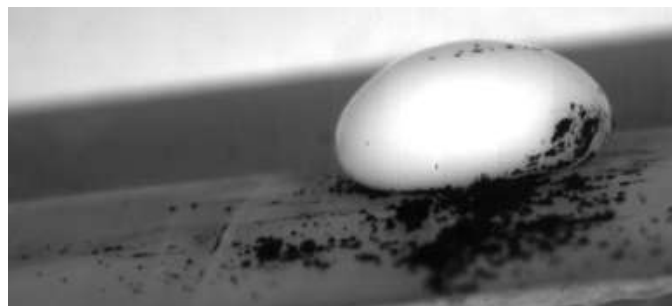
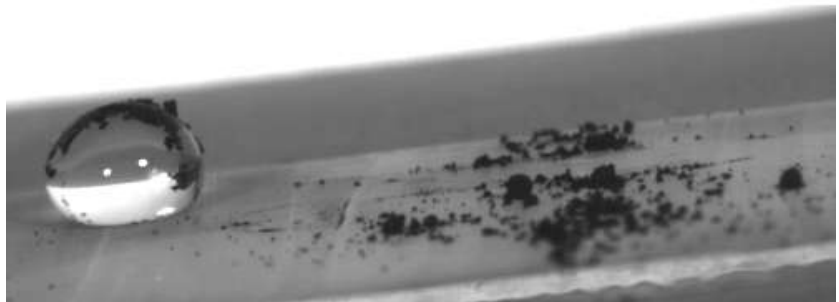
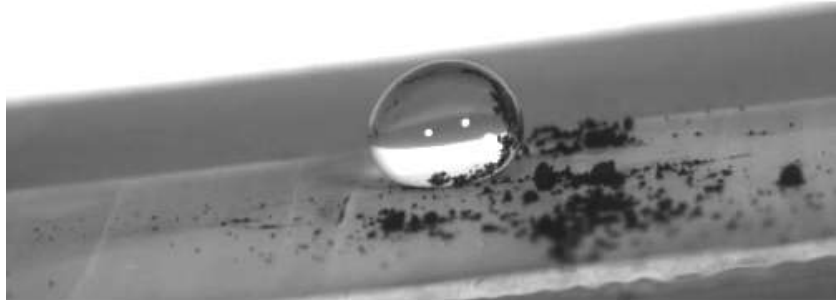
## 6.6 Selbstsäuberung

In Abb. 6.30 demonstrieren Hochgeschwindigkeitsaufnahmen, dass die Mikrohimbeerschichten nicht nur ultrahydrophob sind, sondern sich auch mit Wasser selbst reinigen. Der Wassertropfen nimmt beim Rollen über die Schräge auf seinem Weg den aufgestreuten Ruß mit.

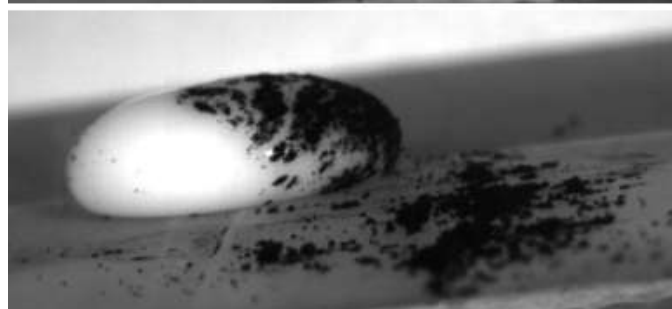
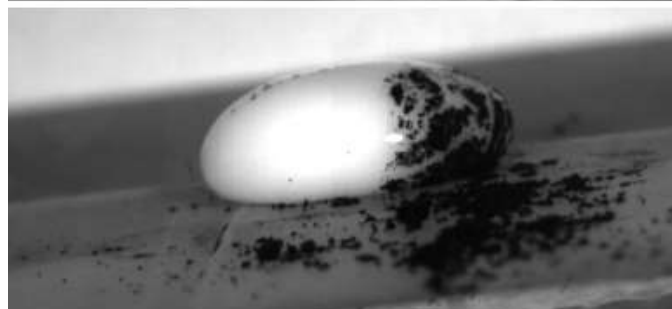
Abb. 6.31 zeigt die Reinigung der Oberfläche durch einen Milchtropfen. Das beweist, dass die erzielten Schichten auch ultralipophob sind. Besonders gut ist die rollende Fortbewegung des Tropfens zu erkennen und die Mitnahme des Rußes.



*Abb. 6.30.  
Ein rollender  
Wassertropfen  
nimmt Ruß  
auf der Oberfläche  
einer ultrahydrophoben  
Himbeerpartikel-Schicht  
auf*



*Abb. 6.31.  
Wie in Abb. 6.30,  
aber mit einem  
Milchtröpfen*

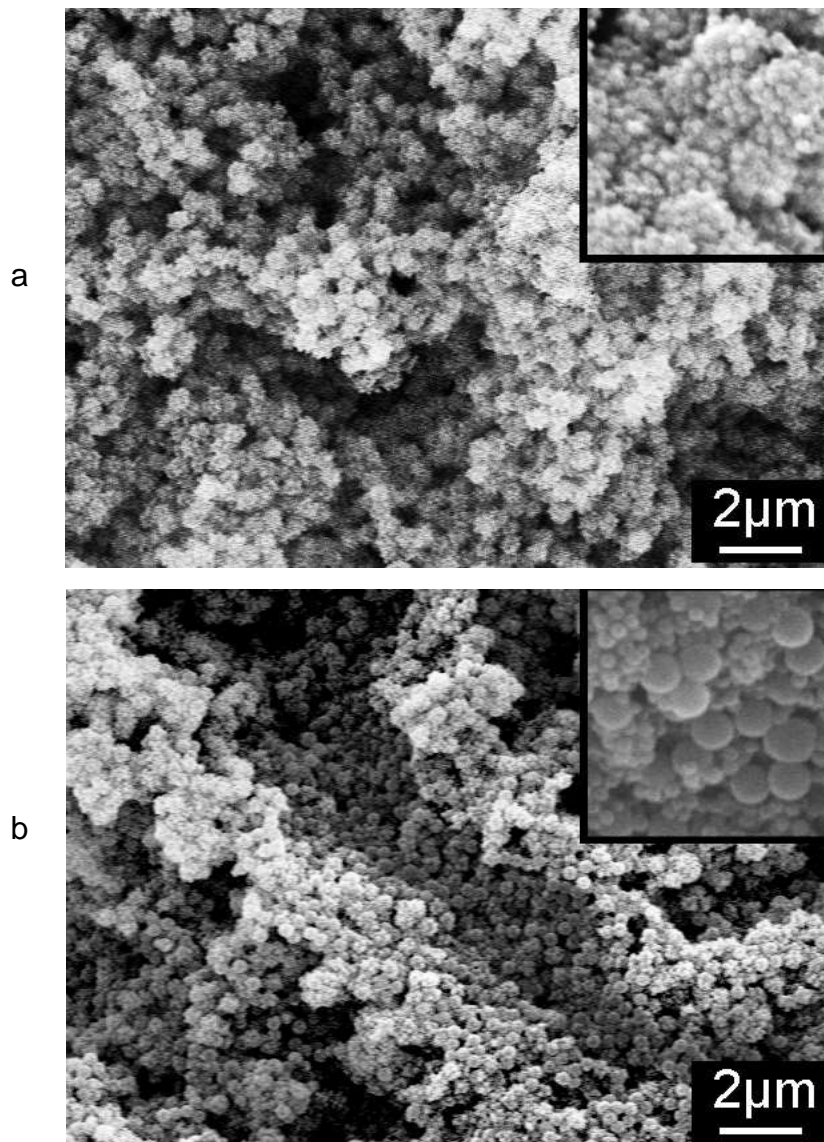




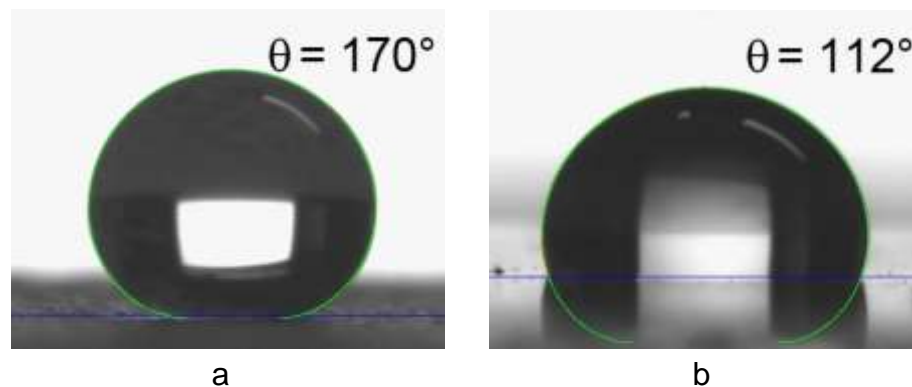
## 6.7 Abrieb

Bereits in Kap. 4.2 wurde darauf hingewiesen, dass die Stabilität der Himbeerpartikel ein Problem darstellt. Um das zu überprüfen, wurde eine ultrahydrophobe Himbeerpartikelschicht aus Kap. 6.5.3 mit einem Haushaltsschwamm mit sanftem Druck ( $10 \text{ g/cm}^2$ ) überstrichen.

Abbildung 6.32 zeigt REM-Aufnahmen der Oberfläche vor und nach 10 Wischvorgängen. Die Partikelschicht ist tief zerfurcht. Die Detailaufnahmen zeigen, dass die Himbeerpartikel ihren Dekor verloren haben. Danach ist die Schicht nicht mehr ultrahydrophob (Abb. 6.33).



*Abb. 6.32. Himbeerpartikelschicht (a) vor und (b) nach 10-maligem Überwischen*



*Abb. 6.33. Wassertropfen und Kontaktwinkel auf einer Himbeerpartikelschicht (a) vor und (b) nach 10-maligem Wischen*

## 6.8 Rauigkeit

In Abb. 4.9 wurde bereits verdeutlicht, dass die Schichten der Himbeerpartikel zweierlei Rauigkeit aufweisen, erstens die der submikroskopischen Partikel selbst ( $< 1 \mu\text{m}$ ) und zweitens die der mikroskopischen Unregelmäßigkeit der Schichtdicke ( $> 1 \mu\text{m}$ ). Dies ist in Abb. 6.17, Abb. 6.22 und Abb. 6.26 deutlich erkennbar. Welche von beiden für den Lotus-Effekt wichtiger ist, ließ sich zunächst nicht entscheiden. Diese Frage wird aber in den nächsten Kapiteln weiter verfolgt und schließlich in Kap. 10 beantwortet.

## 7 Melaminperlen und ihre Himbeerpartikel

Die geringe, submikroskopische Größe der Mikrohimbeerpartikel passt nicht zu den viel größeren Strukturen auf den Pflanzenblättern, die in Kap. 1 gezeigt wurden. Deshalb wurden, wie schon in Abb. 4.9 angekündigt, größere Makrohimbeerpartikel mit einem Kern aus einem Melaminharz (MF) und einem Silikadekor synthetisiert. Wie Abb. 7.1 verdeutlicht, sind die Makrohimbeerpartikel so groß, dass sie selber schon eine Strukturgröbheit erzeugen können, die der Rauigkeit von Mikrohimbeer-Schichten entspricht. Es wurde daher gehofft, dass sogar glatte Schichten der Makro-Partikeln ultrahydrophob sein könnten.

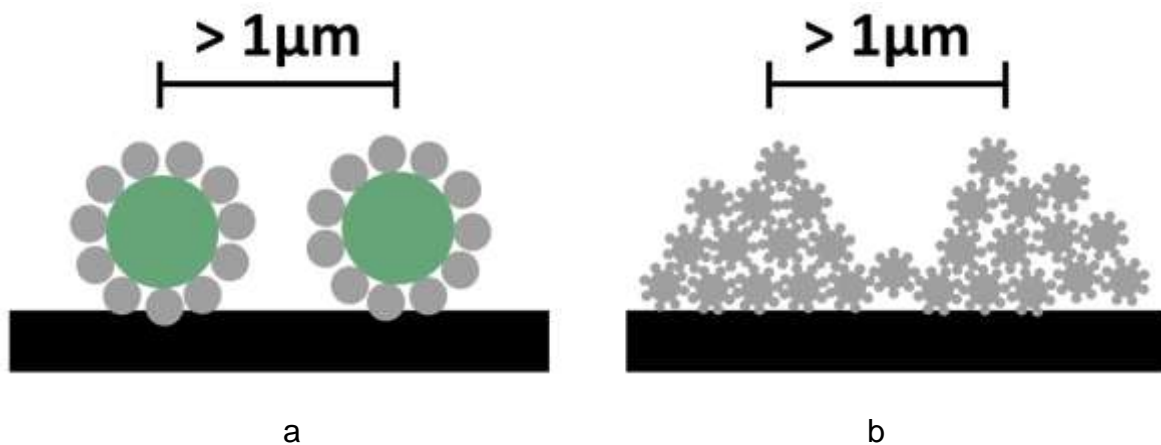


Abb. 7.1. Vergleich der Grobheitsskala in Schichten:  
(a) Partikelabstand von Makrohimbeer-,  
(b) Strukturrauigkeit in Mikrohimbeer-Schichten

Für diese großen Partikel wurden die MF-Kerne aus zwei Gründen gewählt: Erstens sind sie ebenso wie  $\text{SiO}_2$ -Kerne hart und abriebfest. Die MF-Harze zählen zu den härtesten Kunststoffen. Sie ähneln dem  $\text{SiO}_2$  zudem auch in ihrer hohen Thermo- und Medienresistenz. Lassen sie sich problemlos in großen Durchmessern  $> 1\mu\text{m}$  herstellen, was für viele Systeme problematisch ist.

## 7.1 MF-Kondensation

Melamin und Formaldehyd kondensieren in einer schnellen, zweistufigen Reaktion zu einem dreidimensionalen Netzwerk (Abb. 7.2). In einem ersten Schritt addiert das Formaldehyd an die Aminogruppen. Aufgrund deren völligen Kongruenz können pro Melamin-Molekül ein bis sechs Formaldehyd-Moleküle addieren. Bei unvollständig substituierten Melaminen handelt es sich immer um eine Mischung aller Substitutionsgrade<sup>[173]</sup>.

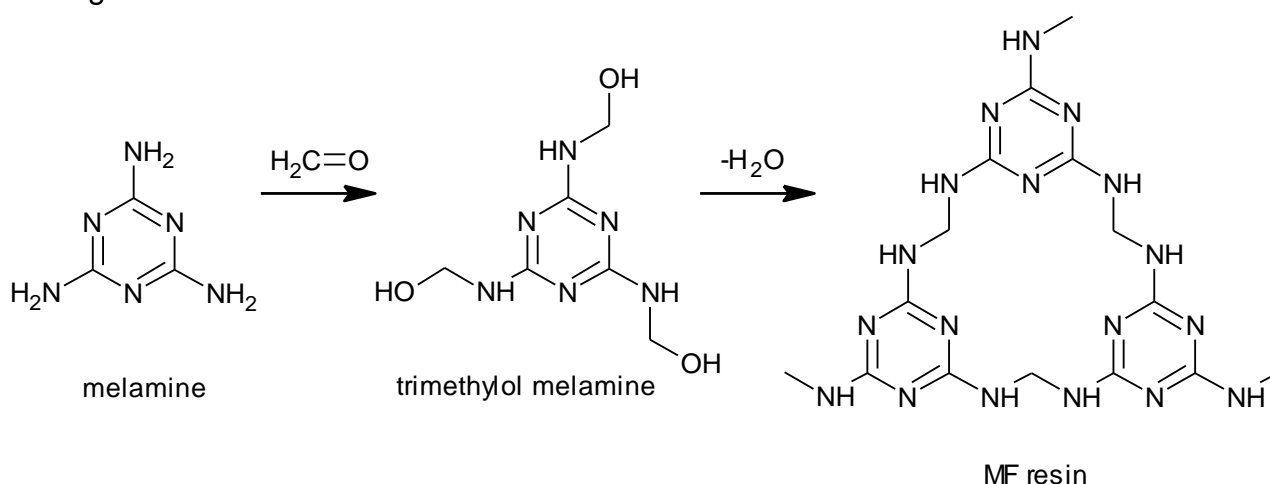


Abb. 7.2. Polykondensation von Melamin mit Formaldehyd

Die Methylolgruppen kondensieren mit Melaminfunktionen zu intermolekularen Methylenbrücken (Abb. 7.3a)<sup>[174]</sup> oder miteinander zu Etherbrücken (Abb. 7.3b), die dann aber ebenfalls zu Methylenbrücken abbauen.

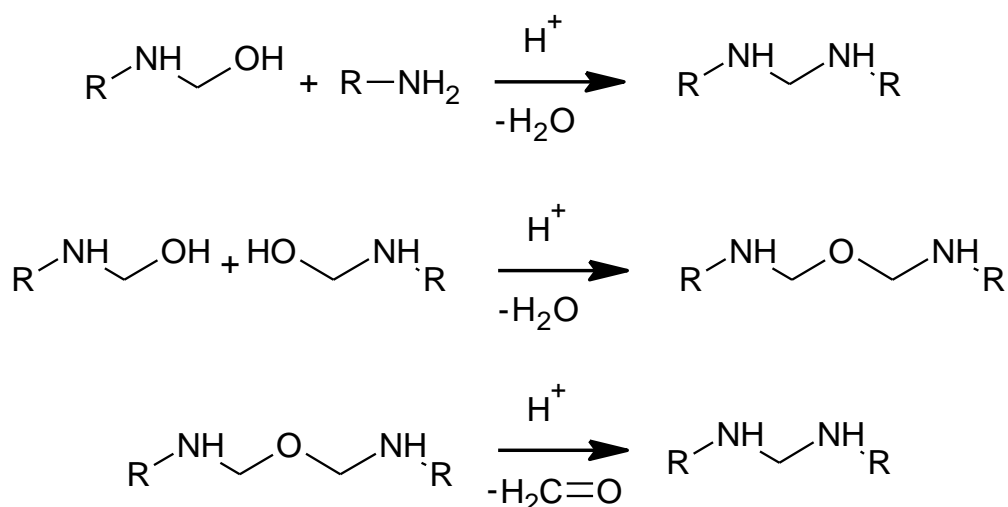


Abb. 7.3. Brückenbildungen beim Melamin, Formaldehyd-Prozess

Im Jahr 1985 wurde ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von mikrometergroßen MF-Perlen publiziert und patentiert<sup>[175]</sup>. Seitdem erschienen weitere Patente für ähnliche Prozesse<sup>[176–181]</sup>.

Die Synthese der MF-Perlen verläuft insofern zweistufig, als im ersten Schritt erst ein geeignetes Methylolmelamin hergestellt werden muss, das dann als Präpolymer fungiert. Als optimal erwies sich das Trimethylolmelamin (Abb. 7.4). Das Produkt stellt eine Mischung des 1-6fach methylierten Melamins dar<sup>[173]</sup>. Im Folgenden wird es aber vereinfachend als Trimethylolmelamin (TMMA) bezeichnet.

### 7.1.1 MF-Perlen

Die Reaktion zum Präpolymer wurde im schwach Basischen durchgeführt, um die im Sauren merkliche Polykondensation zunächst zu unterdrücken. Im ersten Schritt wurde eine wässrige Formaldehydlösung äquimolar mit Ethanol vorgelegt und mit NaOH auf pH = 9.5 eingestellt. Bei 65 °C wurde das Melamin zugegeben und gelöst. Nach 30 min wurde die Mischung auf 8 °C gekühlt, wobei das Produkt als weißer Niederschlag ausfällt. Dieser wird abgenutscht und mit Ammoniakwasser und Ethanol gewaschen. Das Primärprodukt ist das dreifach veretherte Trimethylolmelamin (TMMAE, Abb. 7.4)<sup>[182]</sup>. Dieser Ether ist wesentlich stabiler und, anders als das TMMA, selbst monatelang lagerbar.

Das TMMAE wird direkt in der Partikelsynthese eingesetzt. Das eigentliche Präpolymer TMMA entsteht in situ.

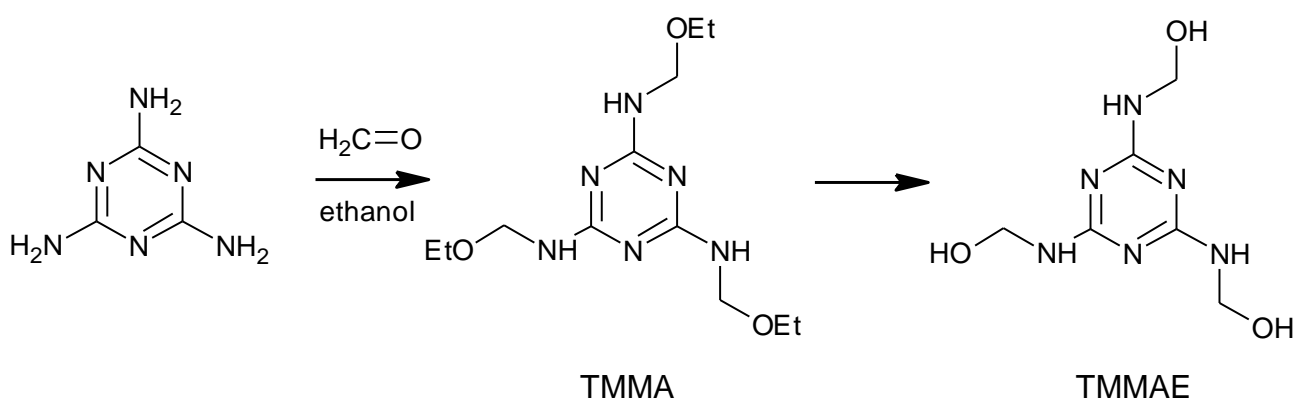
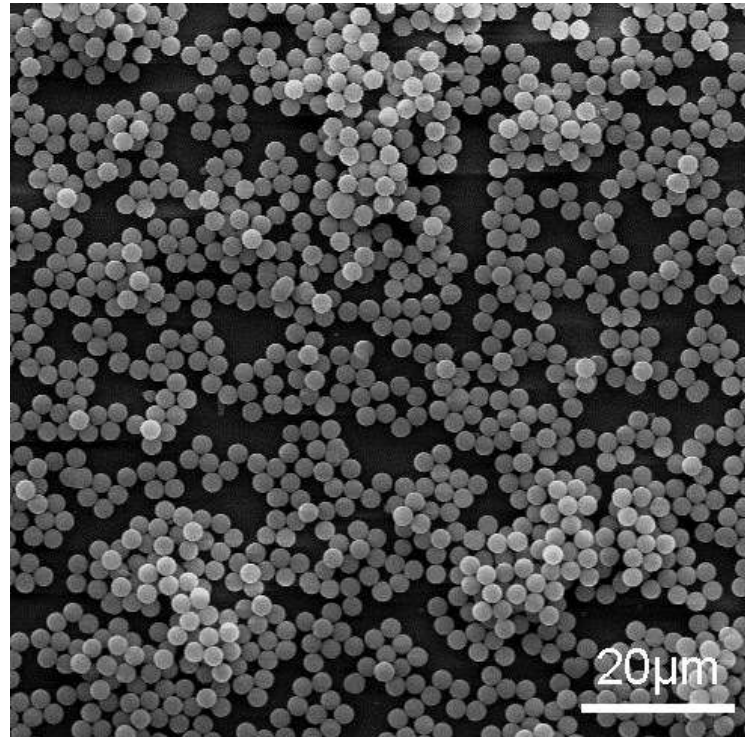


Abb. 7.4. Trimethylolmelamin aus Melamin und Formaldehyd

Im zweiten Schritt, der Partikelsynthese, wurde Wasser auf 80°C erhitzt und Trimethylolmelamin-Triether (TMMAE) unter starkem Rühren darin gelöst. Durch Zugabe von Salzsäure wurde die Kondensation gestartet. Bereits nach 2 min trübte sich die Lösung und nach 30 min war der Prozess vollständig. Es entstanden die in Abb. 7.5 gezeigten, monodispersen MF-Partikel mit einem Durchmesser von 2.2 µm.

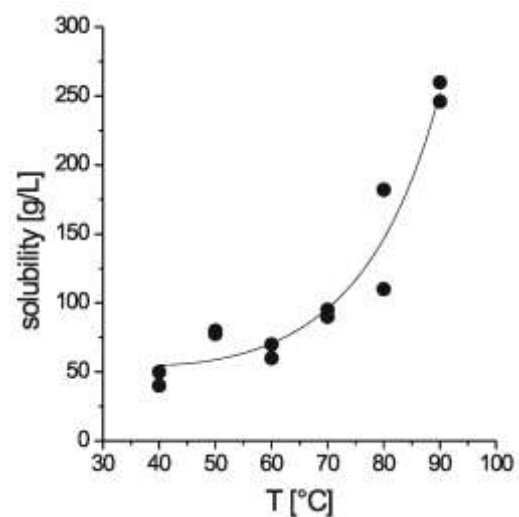
Abb. 7.5.  
REM-Aufnahme  
von MF-Partikeln



### 7.1.2 Partikelgrößen

Mangels Literaturstudien wurden die Größe und Monodispersität der MF-Perlen in Versuchsserien ermittelt. Dabei war auf die Löslichkeitsgrenze des TMMAE im Wasser zu achten, die in Abb. 7.6 angegeben ist.

Abb. 7.6.  
Löslichkeit von TMMAE  
bei verschiedenen Temperaturen<sup>[183]</sup>



Die Reaktionstemperatur, beim  $\text{SiO}_2$  der beste Steuerparameter, hatte beim MF kaum Einfluss<sup>[182]</sup>. Stärker wirkte sich der Säuregehalt aus, wie Abb. 7.7 beweist. Halbierung der Salzsäurekonzentration verfünffachte den Durchmesser der Partikel, entsprechend einer Volumenzunahme von zwei Größenordnungen. Gemäß dem LaMer-Modell wurde durch weniger Säure deutlich weniger Keime gebildet, die dann bei gleicher Gesamtmonomermenge umso größer wachsen.

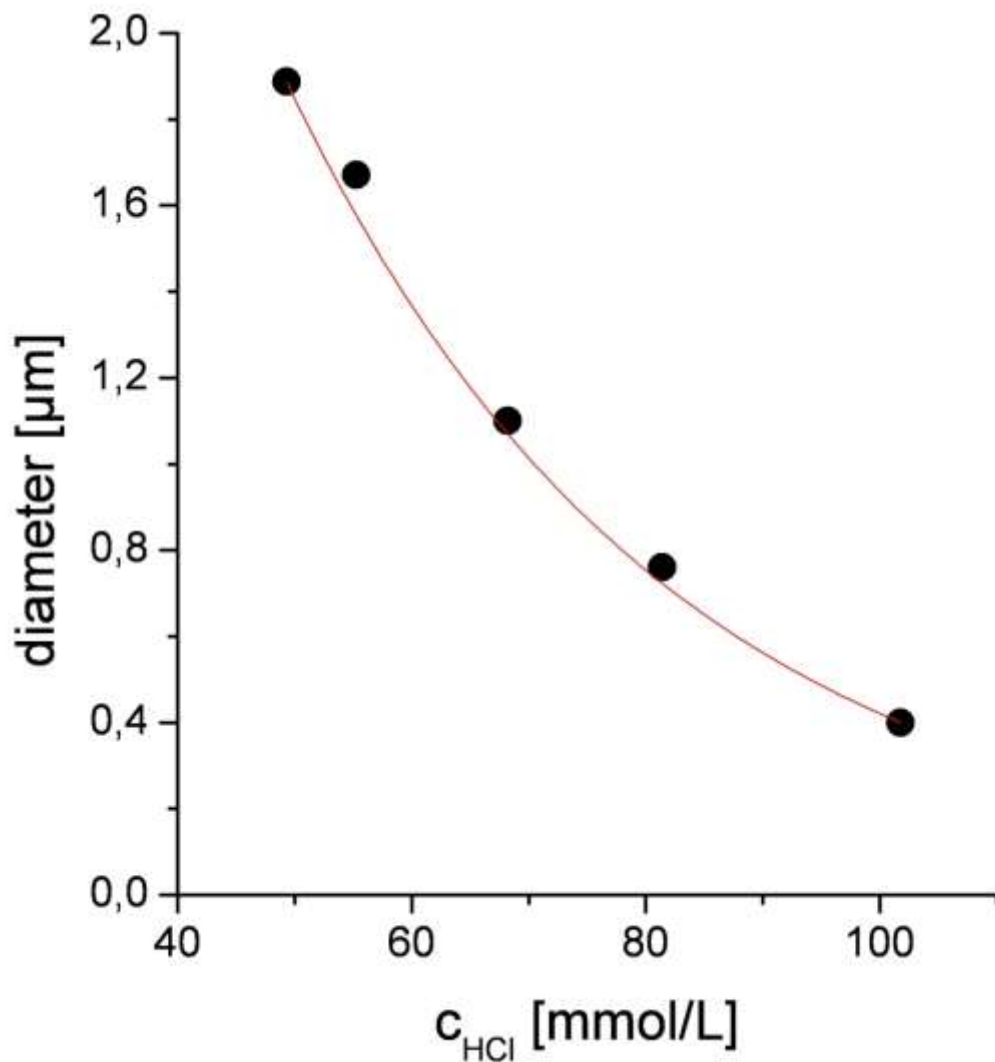


Abb. 7.7. Durchmesser der MF-Perlen (bei 80 °C und 7 g/L TMAE)<sup>[183]</sup>

Bei Größen  $< 0.4 \mu\text{m}$  und  $> 2 \mu\text{m}$  waren die Perlen merklich polydispers (Abb. 7.8).



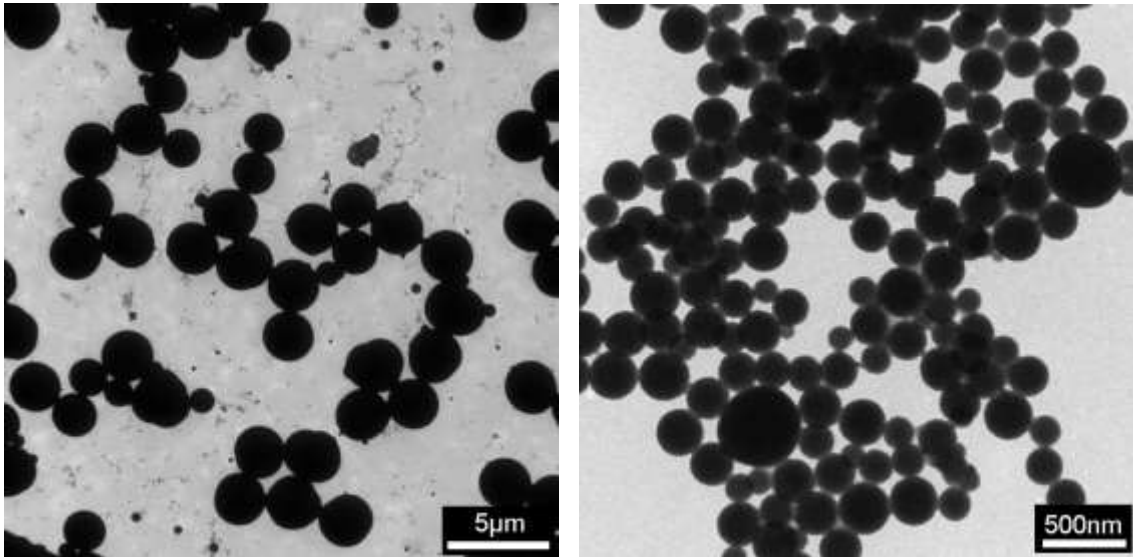
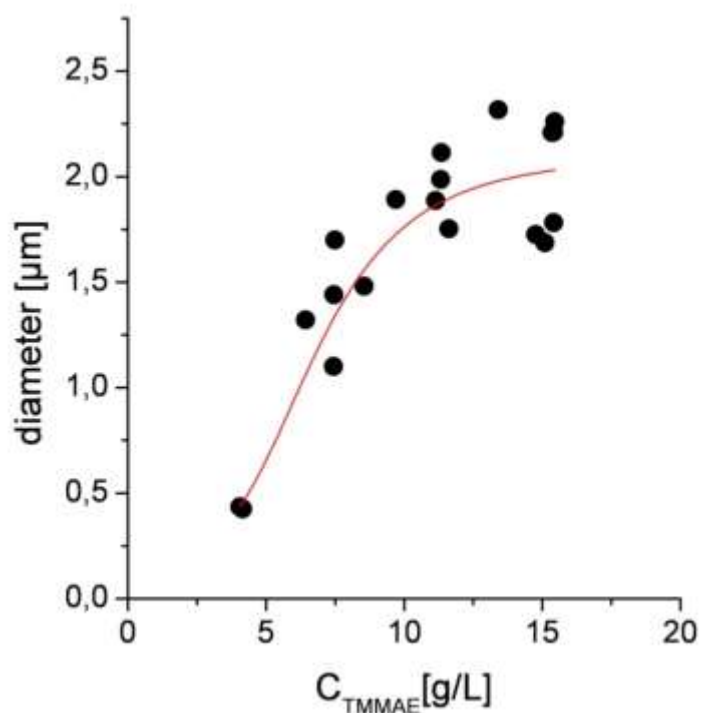


Abb. 7.8. TEM-Aufnahmen von MF-Partikeln mit (a) 3, (b) 0.2 µm

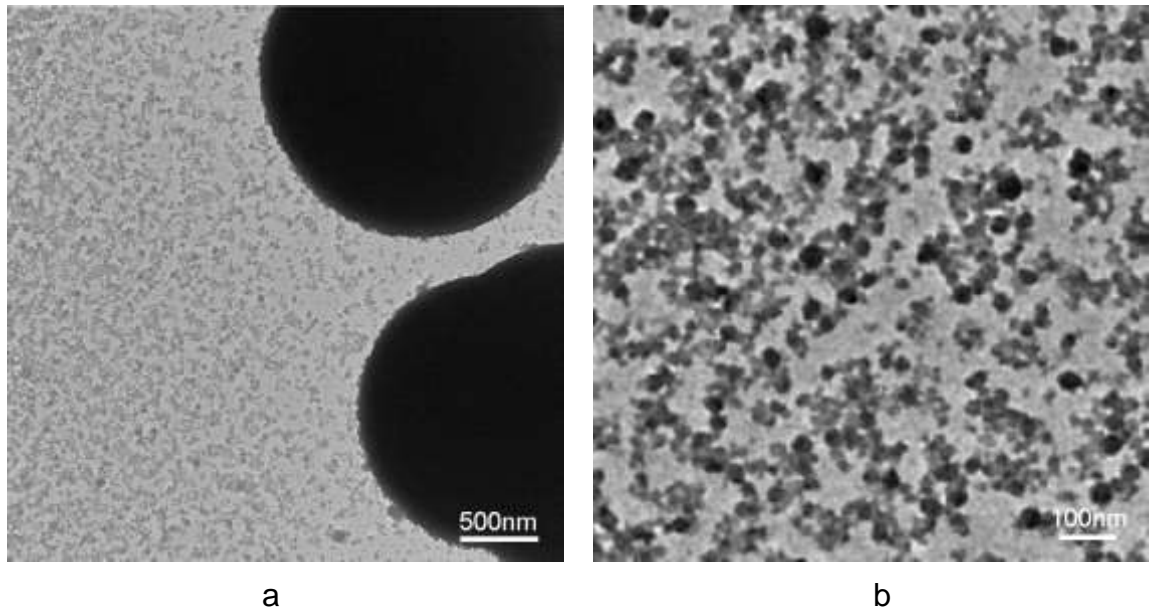
Auch die Absolutkonzentration des TMAE wirkte sich auf die Partikelgröße aus. Abb. 7.9 zeigt, dass die Partikelgröße volumenlinear mit der Konzentration an TMAE zunimmt. Die Anfangskonzentration scheint demnach nur untergeordneten Einfluss auf die Keimbildung zu haben.

Bei sehr kleinen TMAE-Konzentrationen entstehen die Perlen polydispers in einer breiteren Größenverteilung. Eine Größenangabe ist nicht mehr sinnvoll. Nach LaMer ist die Wachstumsphase nicht lang genug, um für ein gleichmäßiges Wachstum zu sorgen.

Abb. 7.9.  
Partikelgröße als  
Funktion der  
TMAE-Konzentration

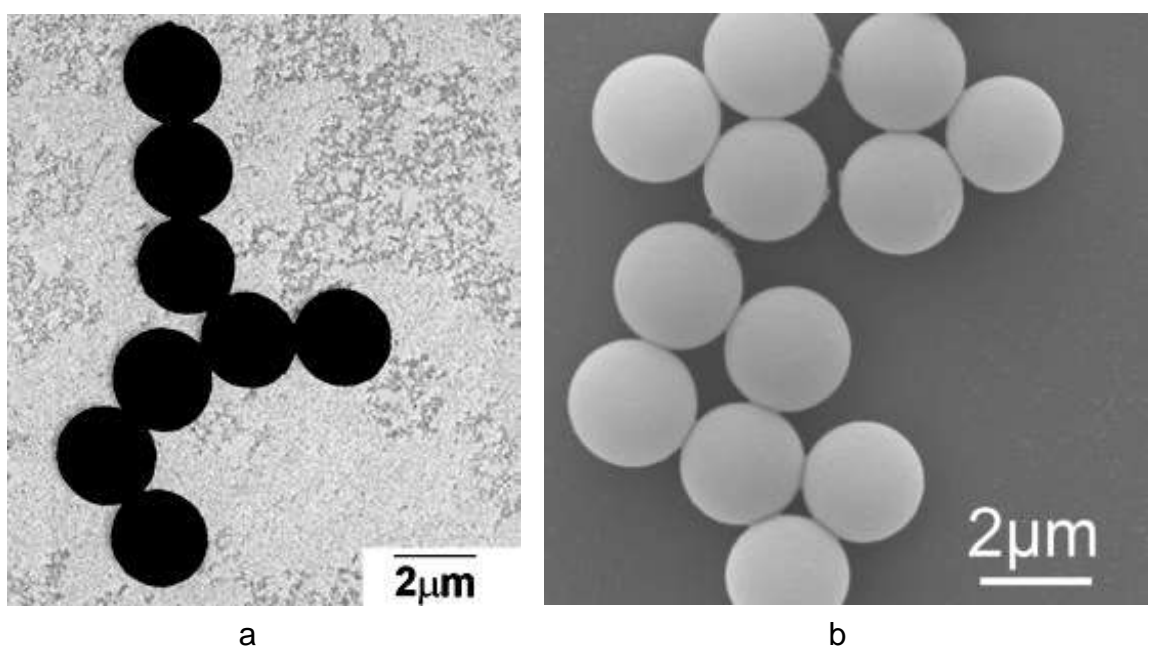


In allen Produkten fanden sich neben den mikrometergroßen Partikeln auch viele nanoskopische Sekundärpartikel. In Abb. 7.10a sind sie im Hintergrund deutlich erkennbar. In Abb. 7.10b sind sie vergrößert.



*Abb. 7.10. MF-Produkte: (a) große Partikel und Sekundärpartikel, (b) Detailaufnahme der Sekundärpartikel*

Die Sekundärpartikel wurden stets durch Zentrifugation abgetrennt. In Abb 7.11 wird ein monodisperses MF-Produkt gezeigt, einmal vor und einmal nach der Zentrifugation.



*Abb. 7.11. MF-Produkt: (a) mit (TEM), (b) ohne Sekundärpartikel (REM)*

## 7.2 Makrohimbeerpartikel

Mit den MF-Perlen als Kernen und den SiO<sub>2</sub>-Perlen, welche im vorigen Kapitel als Kerne gedient hatten, als Dekor wurden Himbeerpartikel aufgebaut. Die Kern- und Dekorperlen wurden ähnlich wie in Abb. 5.19 miteinander verbunden. Die MF-Perlen mussten dafür nicht speziell funktionalisiert werden. Epoxyfunktionalisiertes SiO<sub>2</sub> reagierte mit seinen Hydroxyfunktionen mühelos nach Abb. 7.12.

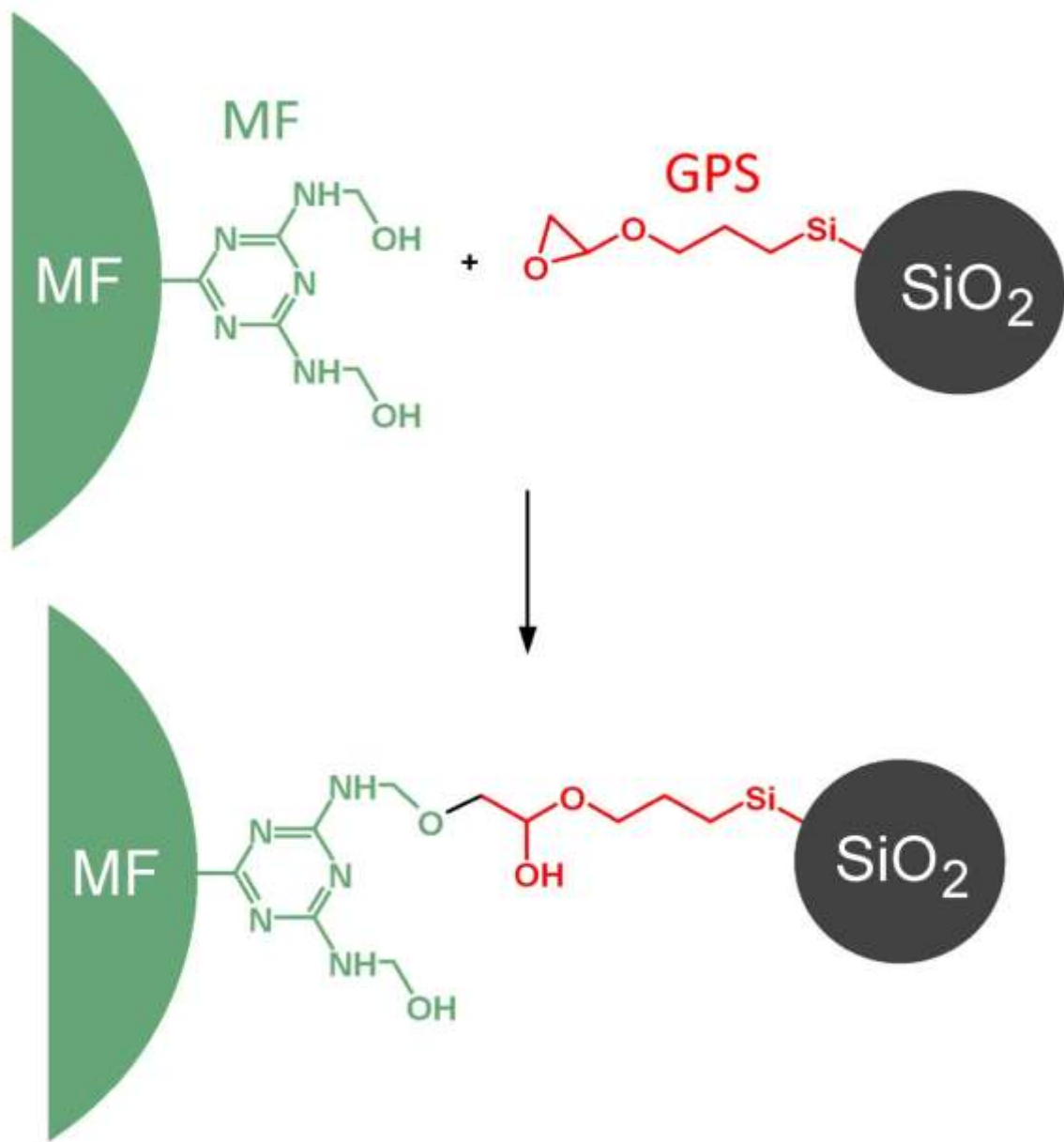
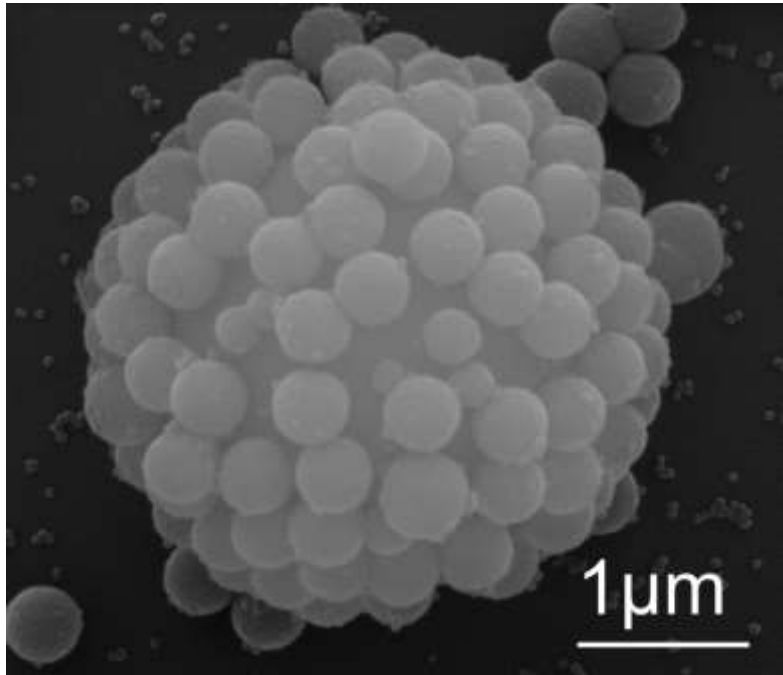
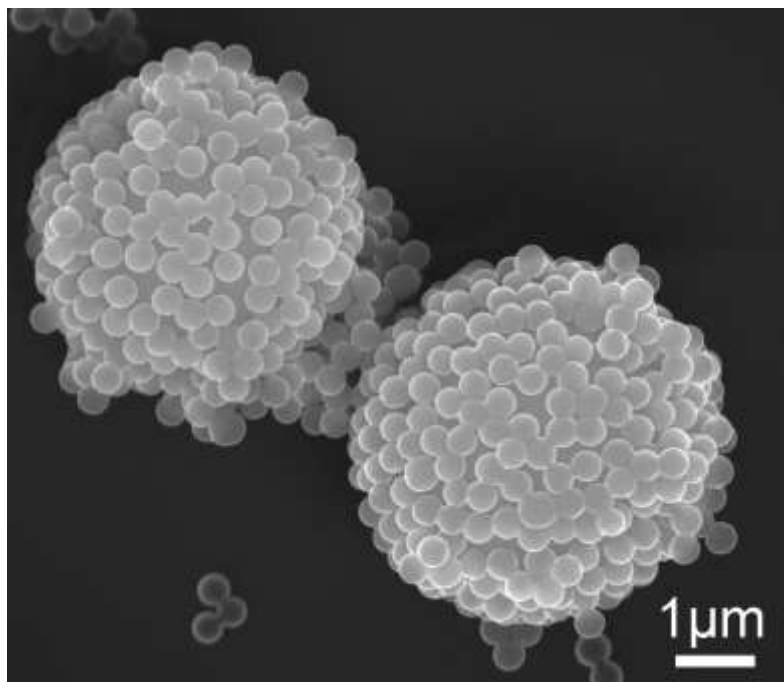


Abb. 7.12. Kopplung einer SiO<sub>2</sub>-Dekorperle und eines MF-Kerns

Die wässrige MF-Partikeldispersion wurde in einer Zentrifuge sedimentiert, in Ethanol redispergiert und bei 80°C im 5L-Doppelmantelreaktor vorgelegt. Die SiO<sub>2</sub>-Perlen wurden mit GPS funktionalisiert (Kap. 5) und der MF-Dispersion zugegeben. Unter kräftigem Rühren (200 U/min) entstanden in 4 h die Makrohimbeerpartikel. In Abb. 7.13 wird die Architektur demonstriert.

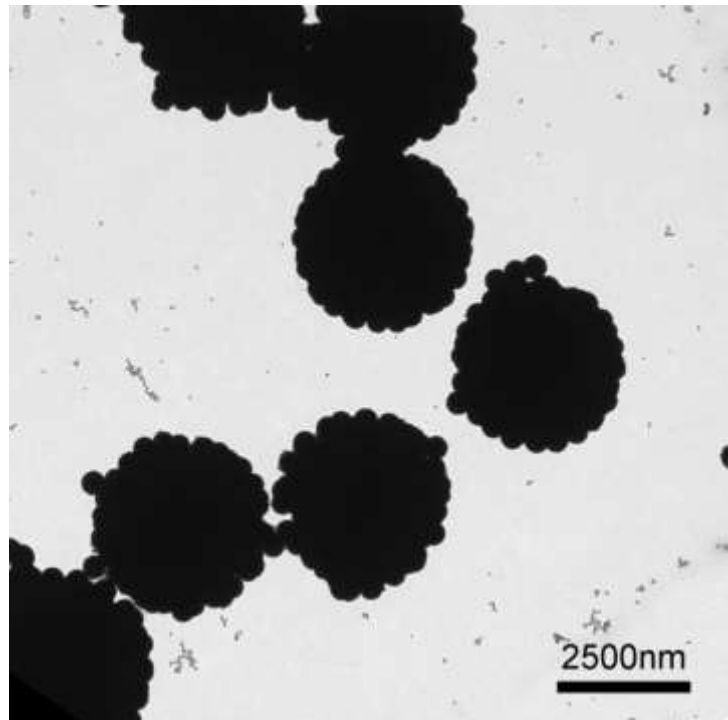


*Abb. 7.13.  
Hochaufgelöste  
REM-Aufnahmen  
von Makro-  
himbeerpartikeln*

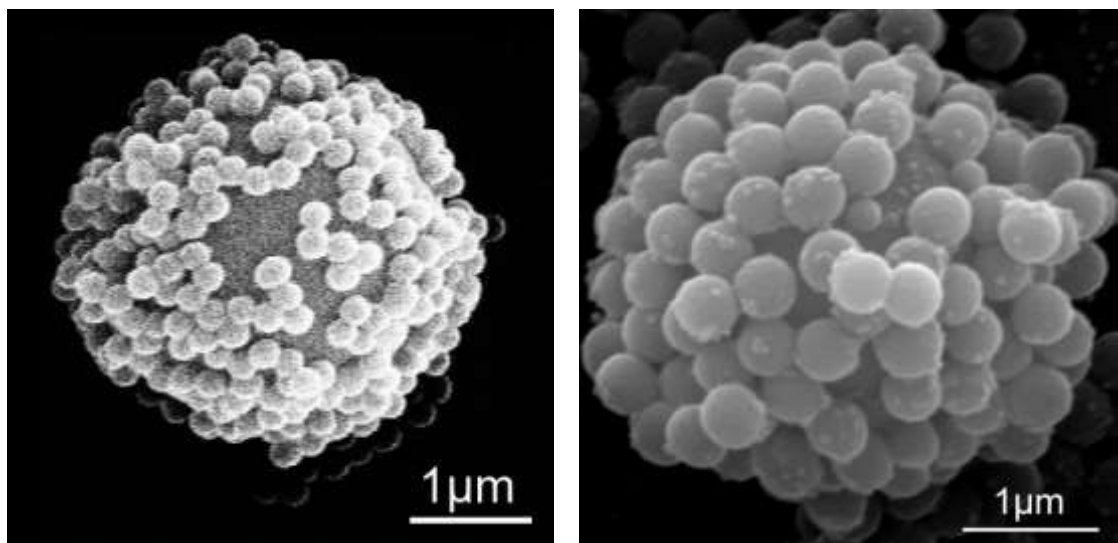


Geprüft wurde auch, ob der aufwändige Lösemittelaustausch vom Wasser zum Ethanol wirklich nötig ist. Aus den kinetischen Modellversuchen in Kap. 4 ging hervor, dass die Epoxy-Amin-Kopplung auch in Gegenwart von viel Wasser noch abläuft. Deshalb wurde die ethanolische SiO<sub>2</sub>-Dispersion direkt der wässrigen MF-Dispersion zugefügt. Wie Abb. 7.14 beweist entstanden Himbeerpartikel.

*Abb. 7.14.  
Produkt ohne  
Lösemittelaustausch  
(TEM)*



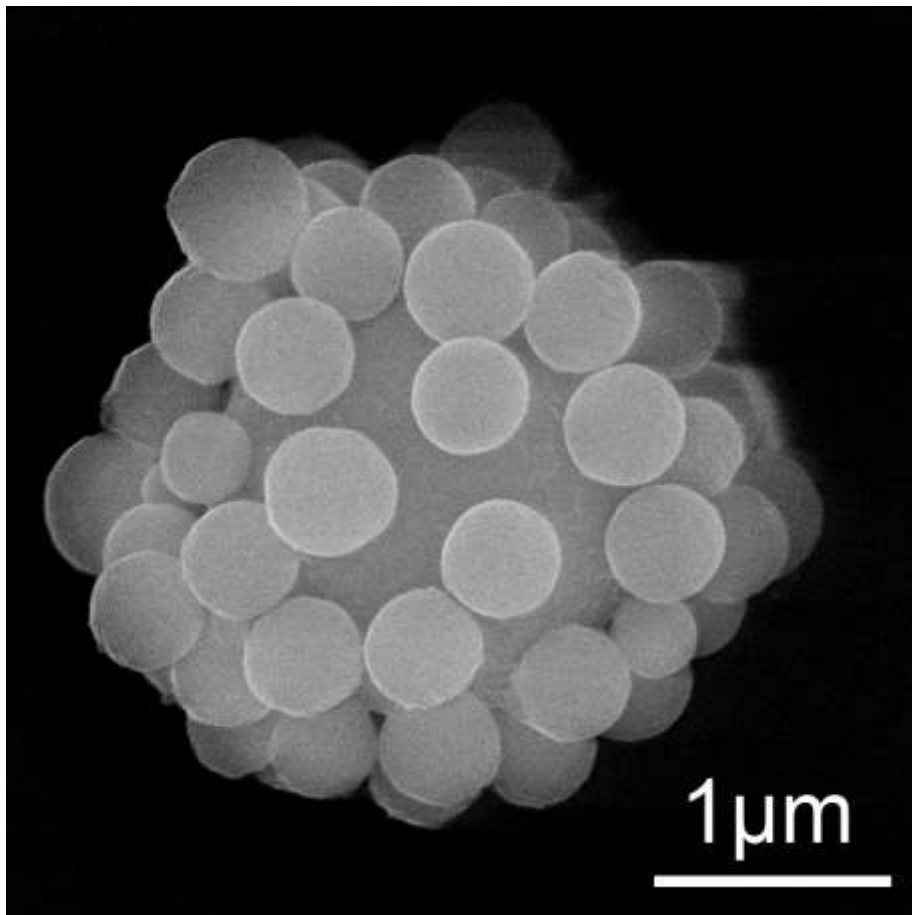
Der Lösemittelaustausch ist demnach nicht notwendig. Abb. 7.15 zeigt REM-Aufnahmen solcher Partikel.



*Abb. 7.15 Makrohimbeerpartikel, hergestellt ohne Lösemittelaustausch*

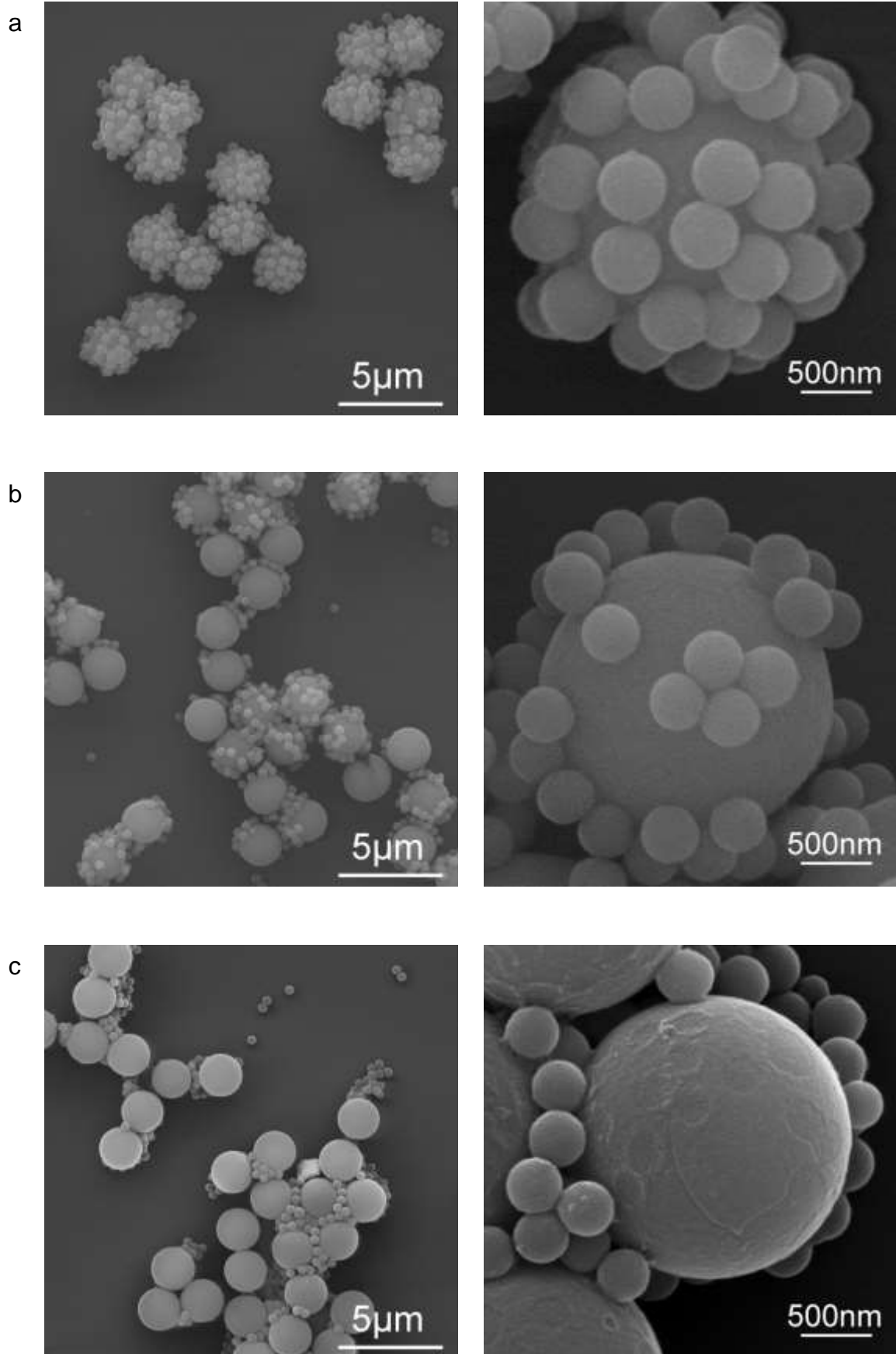
## 8 Stabilisierte Makrohimbeerpartikel

An Aufnahmen wie in Abb. 8.1 ist deutlich zu erkennen, dass die  $\text{SiO}_2$ -Dekorperlen zwar kovalent an den MF-Kern gebunden sind, aber nur auf einer sehr kleinen Kontaktfläche, sozusagen nur punktförmig. Diese schwache Anbindung ist naturgemäß abriebgefährdet.



*Abb. 8.1. REM-Aufnahmen eines Mikrohimbeerpartikels:  
fragile Anbindung der Dekor- an die Kernperlen*

Um die Stabilität der Partikel zu prüfen, wurden sie in Dispersion mit Ultraschall behandelt. Verwendet wurde dafür eine Ultraschalllanze vom Typ Branson Sonifier II (400W). In Abb. 8.2 ist zu sehen, dass die Dekorpartikel nach 10 min von ihrem Kern abgeschert waren.



*Abb. 8.2. Makrohimbeerpartikel (a) vor und nach (b) 5, (c) 10 min Ultraschallbehandlung in Dispersion*



Deshalb bestand Bedarf an Verfahren, das Dekor fester an den Kern anzubinden und die Himbeerpartikel zu stabilisieren. Dazu wurden zwei Verfahren zur nachträglichen Modifizierung der Partikel entwickelt: Erstens wurde der Kern nochmals vergrößert, damit die Dekorpartikel tiefer in ihn einsinken (Abb. 8.3a), und zweitens wurde eine  $\text{SiO}_2$ -Schutzhaut über sie gezogen (Abb. 8.3b).

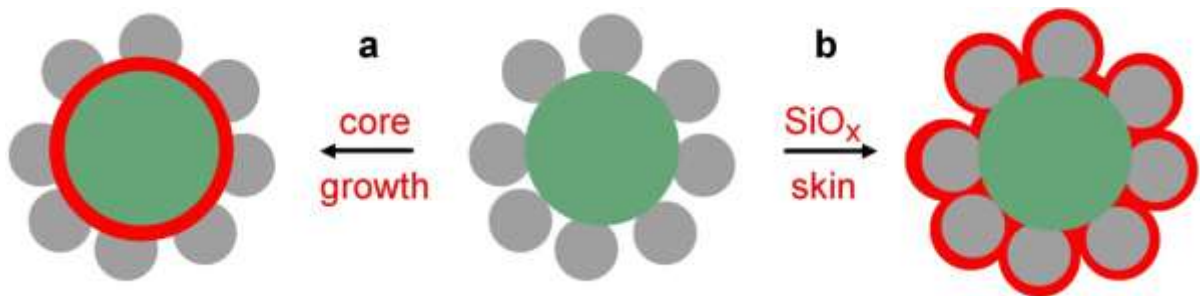
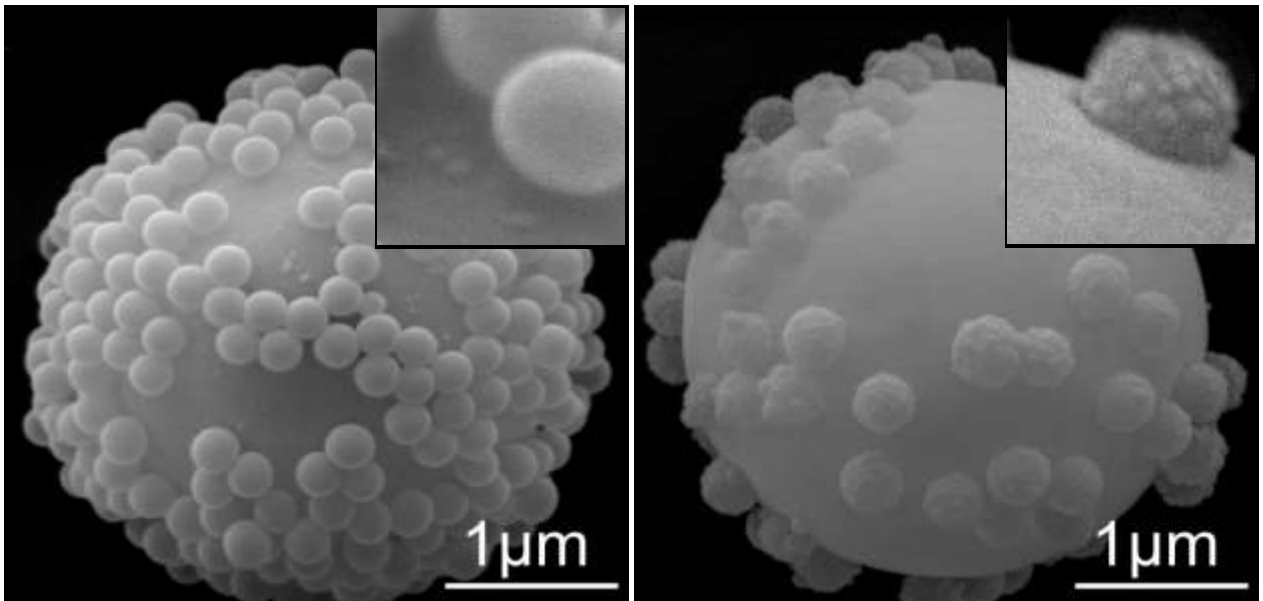


Abb. 8.3. Verfahren zur Stabilisierung der Himbeerarchitektur:  
(a) Kernwachstum, (b) Silikahülle

## 8.1 Kernwachstum

Die Himbeerpartikel wurden in einer wässrigen Dispersion vorgelegt, die wie bei der Synthese der MF-Kernperlen auf 90 °C erwärmt wurde. Dann wurde TMMA zugegeben. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Salzsäure gestartet und war nach 2 h vollständig. In Abb. 8.4 wird ein Partikel vor und nach diesem Schritt des erneuten Kernwachstums gezeigt. Die Dekorpartikel sind danach sichtlich besser mit dem Kern verbunden. Die Bilder zeigen außerdem, dass auch die Dekorpartikel gewachsen sind. Das war zu erwarten, da sie noch immer Epoxy-Funktionen tragen und für TMMA somit reaktiv sind.

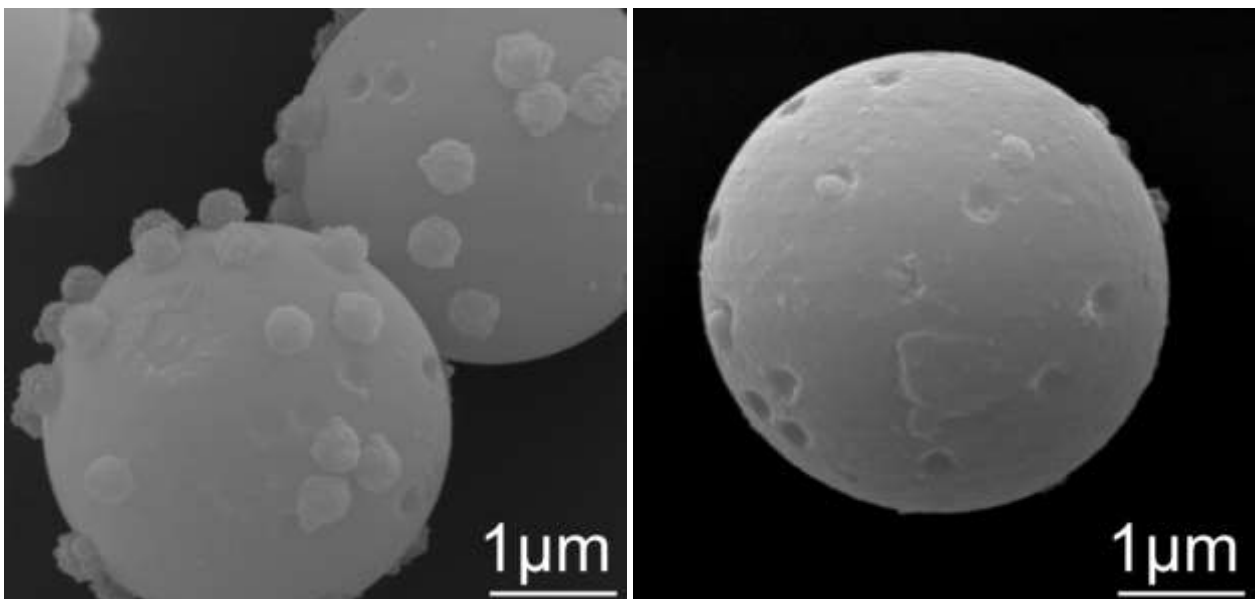
Zu hoffen stand, dass die besser eingebetteten Dekorperlen stabiler mit dem Kernpartikel verbunden sind. Leider bewiesen Ultraschalluntersuchungen jedoch, dass die Anbindung schwach blieb. Nach 10 min Ultraschallbehandlung waren die Dekorperlen vollständig abgerissen (Abb. 8.5). An den Vertiefungen, die die herausgerissenen Dekorperlen hinterließen, ist zu erkennen, dass diese tatsächlich eingebettet waren, aber eben ohne Verfestigungseffekt. Diese Linie wurde nicht weiter verfolgt.



a

b

*Abb. 8.4. Himbeerpartikel (a) vor und (b) nach reaktiviertem Kernwachstum*



a

b

*Abb. 8.5. Himbeerpartikel mit teilweise oder gänzlich abgerissenen Dekorperlen, erkennbar an den hinterlassenen Vertiefungen, nach (a) 5 und (b) 10 min Ultraschallbehandlung*

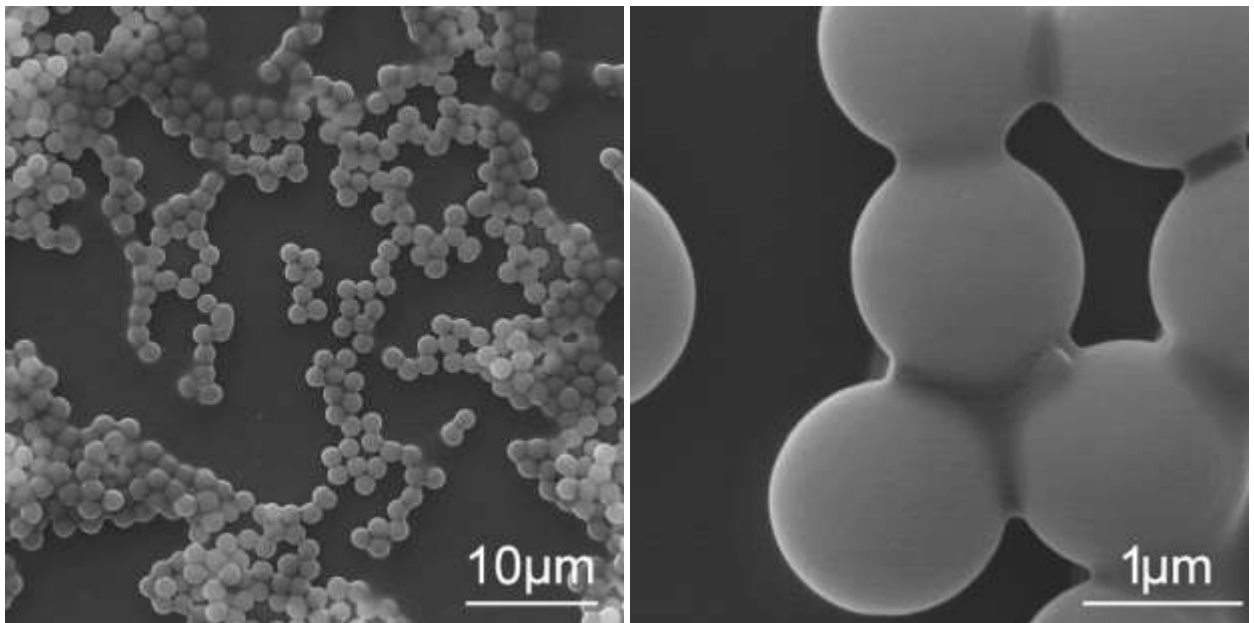
---

## 8.2 SiO<sub>x</sub>-Hülle

Schutzbeschichtungen aus Silika sind in der Industrie häufig. Meistens werden SiO<sub>x</sub>-Schichten entweder durch Direktverdunsten und Wiederabscheidung von Quarz oder durch Abscheidung eines molekularen Silans aus der Gasphase mit anschließender Plasmakondensation beschichtet. Anwendung finden solche Beschichtungen vor allem als Sperrschicht für Getränkeflaschen oder als Korrosionsschutz auf Metallen. Die Bezeichnung SiO<sub>x</sub> soll verdeutlichen, dass die Kondensation nicht vollständig ist und noch immer freie SiOH-Funktionen vorhanden sind. Zur Beschichtung mikroskopischer Partikel, die in Dispersion oder als Pulver vorliegen, taugen diese Verfahren allerdings nicht. Trommel- und Wirbelbettverfahren sind mechanisch sehr beanspruchend und besonders gut geeignet für deutlich größere Partikel. Stattdessen wurde ein nasschemisches Verfahren gewählt. Die Himbeerpartikel wurden in ethanolischer Dispersion unter Stöber-Bedingungen mit TEOS beschichtet.

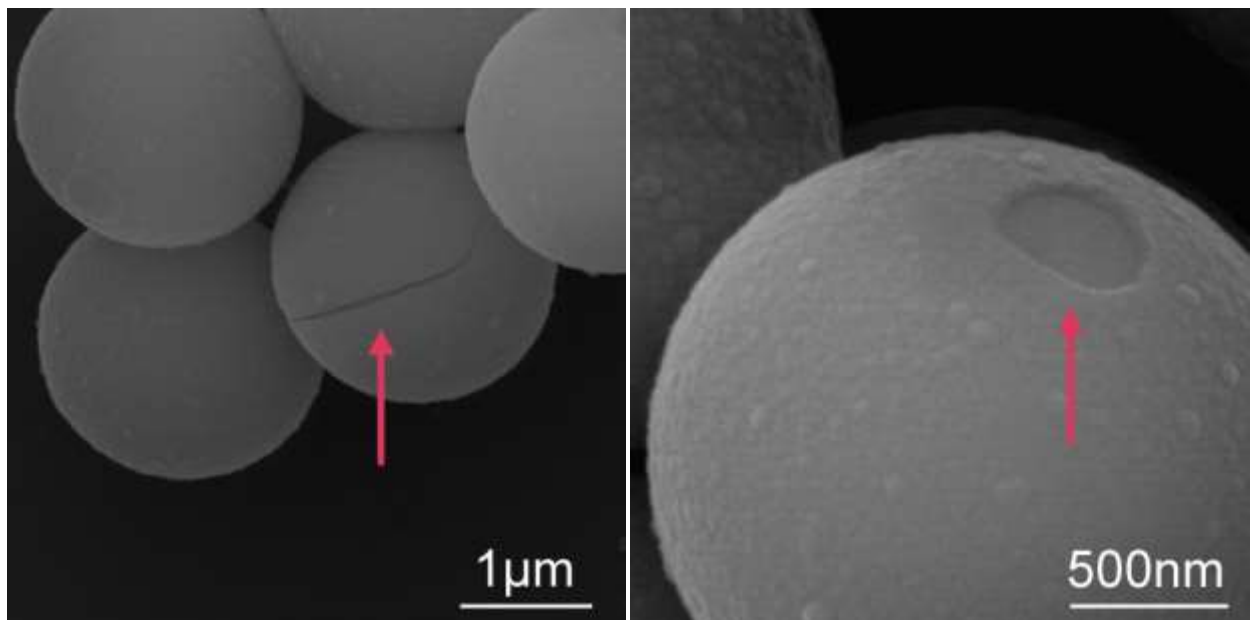
### 8.2.1 MF-Perlen

Das Verfahren wurde erst an einfachen MF-Perlen getestet. Die wässrige MF-Dispersion wurde durch mehrfaches Sedimentieren in der Zentrifuge und Redispersieren in Ethanol überführt. Dann wurde mit TEOS ein Stöber-Prozess nach Kap. 5.4.1 durchgeführt. Das TEOS kondensierte problemlos auf der MF-Oberfläche. Nach 2 h bei 50 °C war die Reaktion abgeschlossen. In Abb. 8.6 ist zu sehen, dass eine Schicht auf die Partikel aufgezogen war, die sogar zu dick war und verschiedene Partikel miteinander verband. Die Schalendicke ließ sich aber leicht über die eingesetzte TEOS-Menge steuern. Eingestellt wurde schließlich eine Schalendicke von 50-100 nm.



*Abb. 8.6. SiO<sub>x</sub>-beschichtete MF-Perlen*

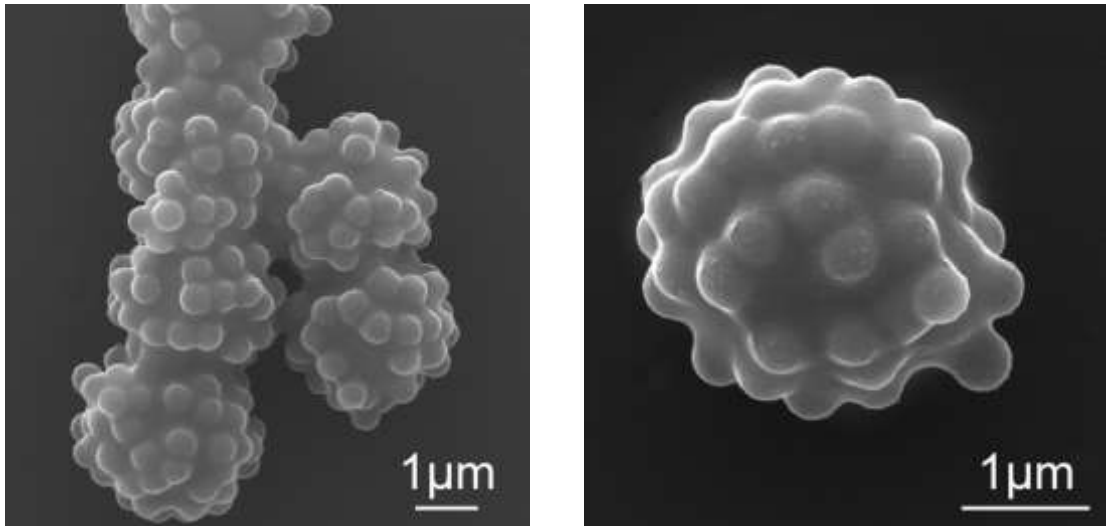
REM-Aufnahmen von SiO<sub>x</sub>-umhüllten Partikeln werden in Abb. 8.7 gezeigt. Die Schale bedeckt die MF-Partikel vollständig und ist deshalb auf REM-Aufnahmen nicht zu erkennen. Abb. 8.7 zeigt aber seltene Partikel, bei denen die Hülle Fehler aufweist. An Rissen und Fehlstellen kann die Schalendicke abgeschätzt werden. Die Schichtdicke beträgt 70-100 nm.



*Abb. 8.7. MF-Perlen mit einer SiO<sub>x</sub>-Hülle, Pfeile: Riss und Lücke*

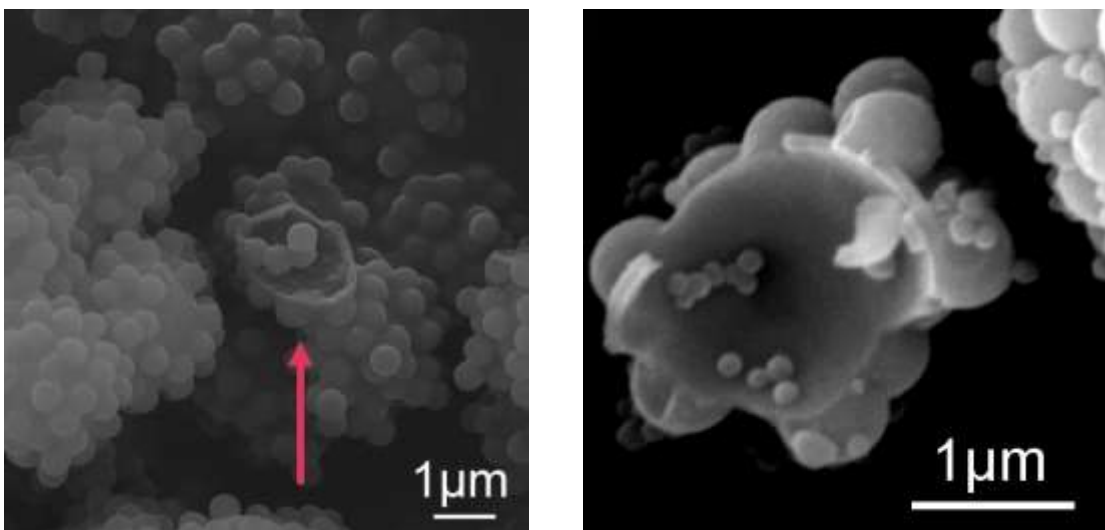
### 8.2.2 Himbeerpartikel

Dieser Beschichtungsprozess wurde auf die Makrohimbeerpartikel übertragen. Die ersten Versuche führten zu zu dicken Schalen. Wie Abb. 8.8 beweist, wurde das vorher ausgeprägte Profil des Dekors nivelliert.

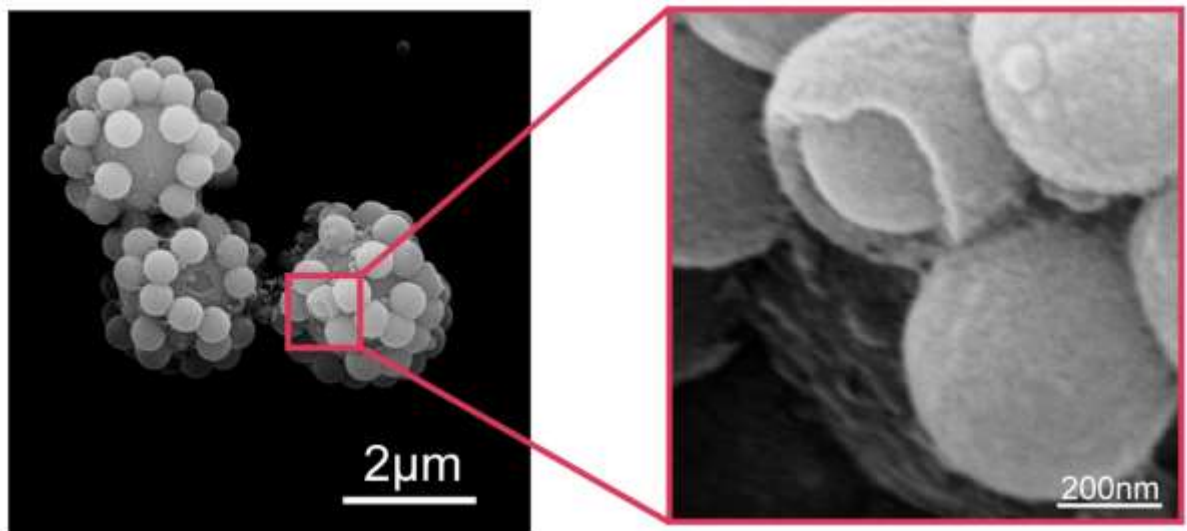


*Abb. 8.8. Makrohimbeerpartikel mit einer noch zu dicken SiO<sub>x</sub>-Schicht, die die Himbeerstruktur teilweise verschleiert*

In Abb. 8.9 sieht man einen Ansatz mit einer Schalendicke von ca. 80 nm. Die Silikahülle bildet die Himbeerform sehr gut ab. Die Schale um den MF-Kern wurde deutlich, weil dieser aus einigen Partikeln herausgerissen wurde. In Abb. 8.10 sieht man die Schale auf den Dekorperlen, weil sie nicht ganz geschlossen ist.

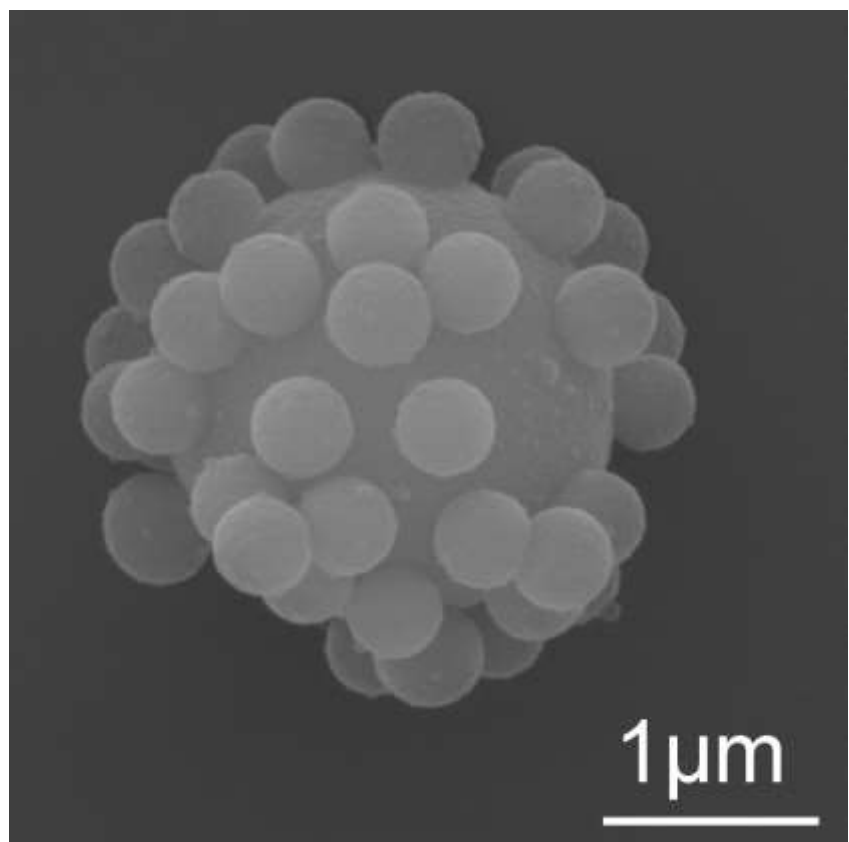


*Abb. 8.9. Himbeerpartikel mit SiO<sub>x</sub>-Beschichtung, erkennbar an Partikeln, deren MF-Kern herausgerissen wurde*



*Abb. 8.10. Makrohimbeerpartikel mit SiO<sub>x</sub>-Schicht,  
in der Vergrößerung erkennbar an einer kleinen Lücke*

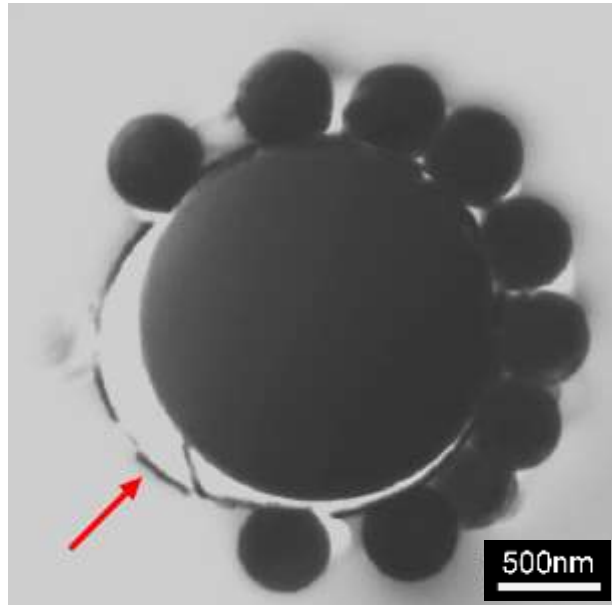
Die Schalendicke wurde schließlich auf 20-50 nm eingestellt. Das Partikel in Abb. 8.11 weist seine Himbeerstruktur trotz der SiO<sub>x</sub>-Schutzschale immer noch fast unverändert auf.



*Abb. 8.11.  
REM-Aufnahme eines  
Himbeerpartikels mit  
SiO<sub>x</sub>-Hülle*

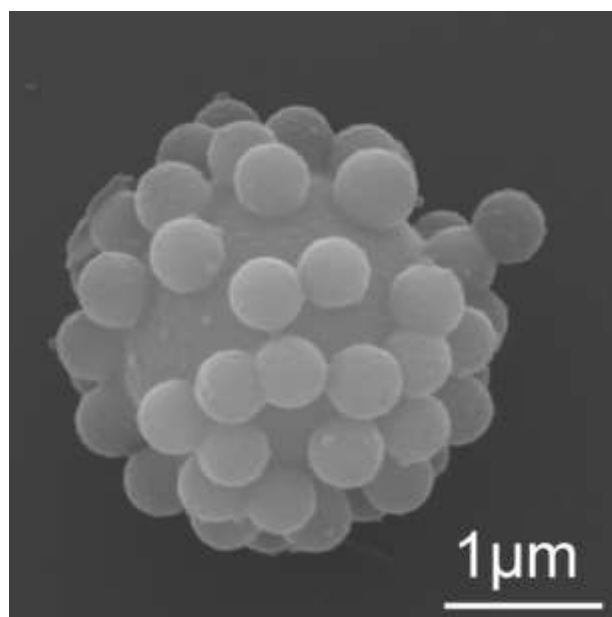
An so perfekt beschichteten Partikeln ist die dünne Schale mit REM nur schwer nachzuweisen. Der Nachweis gelang durch TEM-Aufnahmen von Dünnschnitten. Die Partikel wurden in ein Epoxidharz eingebettet und an einem Ultramikrotom in 100 nm dünne Scheiben geschnitten. Bei der Präparation des Ultradünnschnitts wurden von der Perle in Abb. 8.12 einige Dekorperlen abgerissen und die  $\text{SiO}_x$ -Schale wurde etwas vom MF-Kern abgezogen. Sie ist trotz ihrer geringen Dicke deutlich erkennbar.

*Abb. 8.12.  
TEM-Aufnahme eines  
durchgeschnittenen  
Himbeerpartikels mit  
teilweise abgelöster  
 $\text{SiO}_x$ -Hülle (Pfeil)*



Derart umhüllte Himbeerpartikel waren stabil. Nach 10 min Ultraschallbehandlung hatten die unstabilisierten Partikel bereits den Dekor vollständig verloren (Abb. 8.2). Die Silika-stabilisierten Partikel bleiben dagegen nahezu unbeschadet (Abb. 8.13).

*Abb. 8.13.  
Himbeerpartikel  
mit  $\text{SiO}_x$ -Schutzhülle,  
nach 10 min Ultraschall  
unverändert*





## 8.3 Stabile Schichten

Dispersionen von mit einer  $\text{SiO}_x$ -Außenhaut stabilisierten Makrohimbeerpartikeln wurden auf verschiedene Substrate gerakelt. Die Schichten waren stets ultrahydrophob (Abb. 8.14). Die REM-Aufnahme in Abb. 8.15 einer Schicht zeigt eine raue, zerklüftete Oberfläche, genau wie diejenigen von Mikro-Partikeln in Kap. 6.5. Somit glichen sich die Makrohimbeer- den Mikrohimbeer-Schichten, nur mit dem Unterschied, dass ihre Struktur ungefähr eine Größenordnung gröber waren (Abb. 8.16).

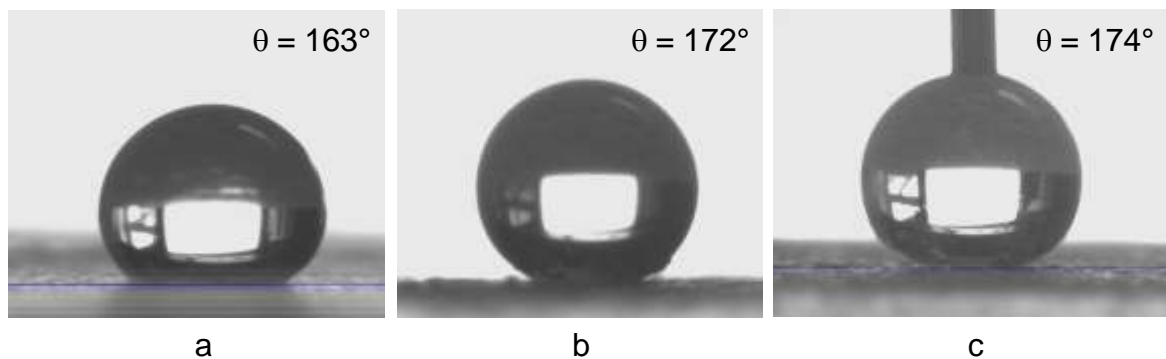
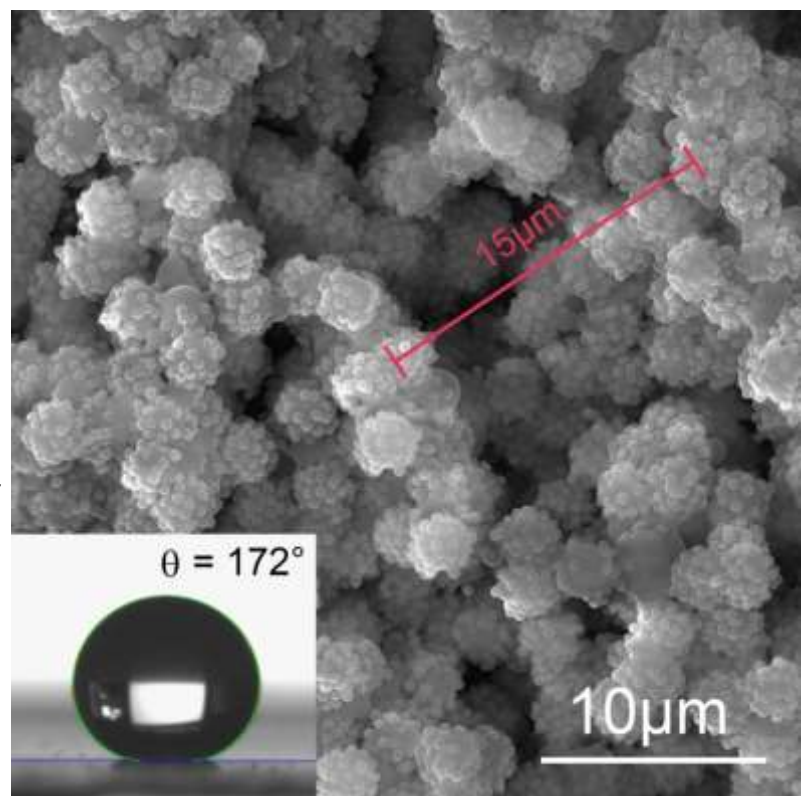
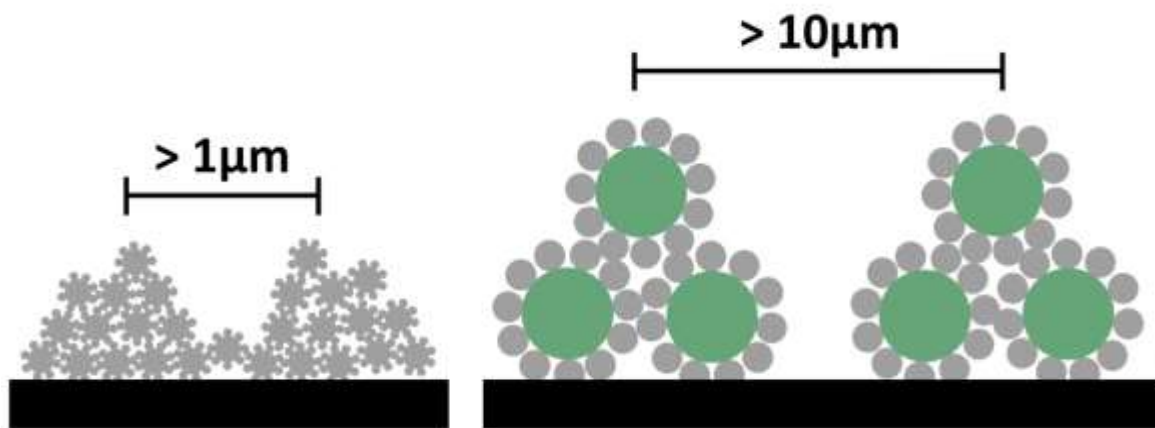


Abb. 8.14. Wassertropfen:  
(a) Polycarbonat, (b) Polystyrol, (c) Glas

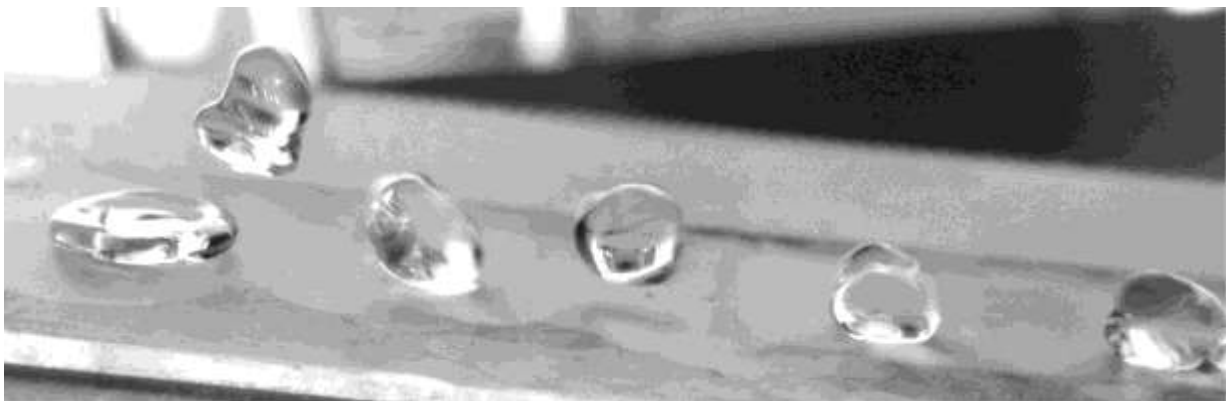
Abb. 8.15.  
REM-Aufnahme einer  
Rakelschicht von  
stabilisierten Makrohimbeer-  
partikeln auf Glas mit  
Angabe der Strukturgröbheit





*Abb. 8.16. Gleiches Strukturprinzip der Mikrohimbeer- und Makrohimbbeer-Schichten*

Die Makrohimbbeer-Schichten zeigten auch die gleichen Phänomene des Lotus-Effekts. Wassertropfen rollten oder sprangen auf ihnen. In Abb. 8.17 ist das Springen eines Tropfens auf einer Schräge zu sehen, aufgenommen von einer Schnellkamera. Der Tropfen wird zwar vom Aufschlag deformiert, versucht aber stets, die Kugelform zu etablieren.



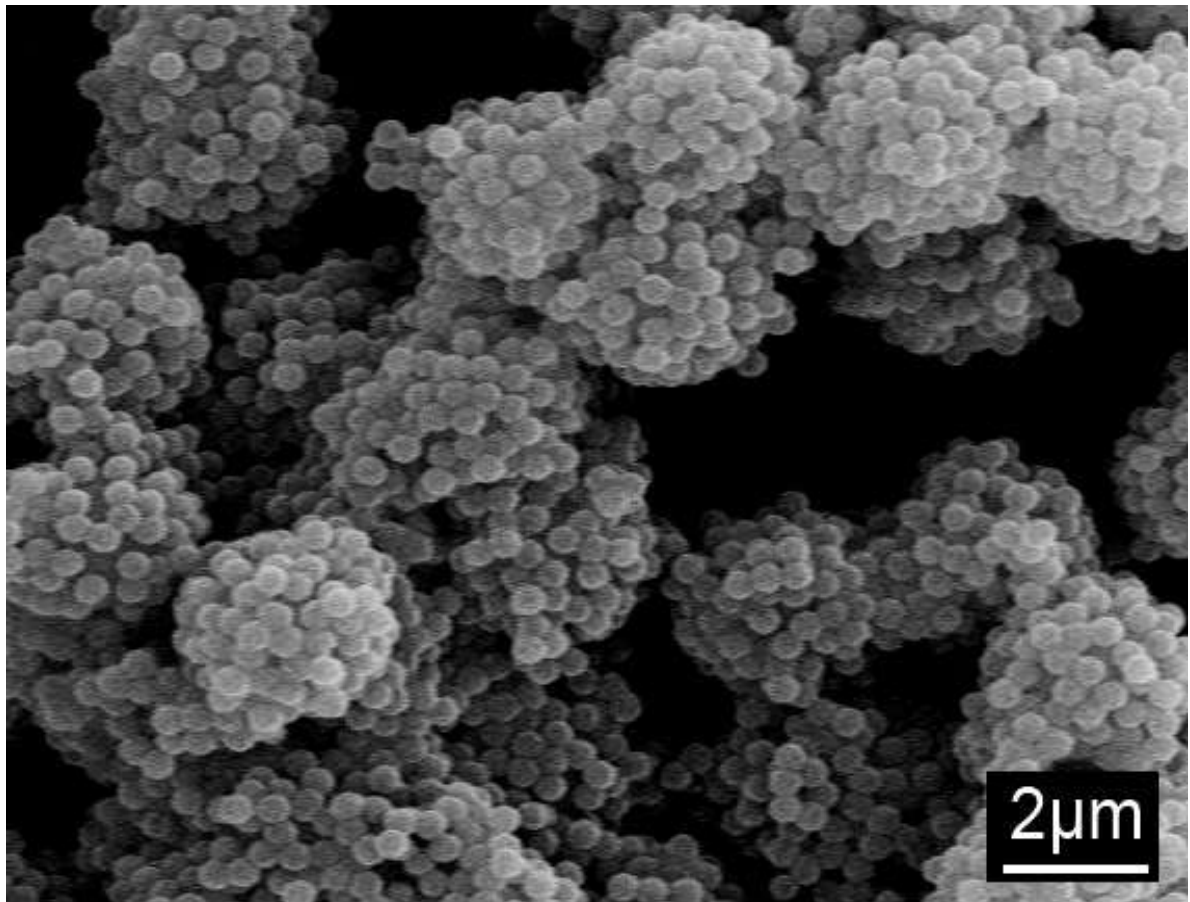
*Abb. 8.17. Springender Wassertropfen auf einer ultrahydrophoben Schräge*

In Abb. 8.18 sieht man den Effekt der Schmutzmitnahme. Sobald der Tropfen auf dem verrußten Uhrglas nur wenig bewegt wird, nimmt er den Ruß auf.



*Abb. 8.18. Wassertropfen auf ultrahydrophob ausgestattetem Uhrglas und Rußaufnahme nach leichtem Taumeln*

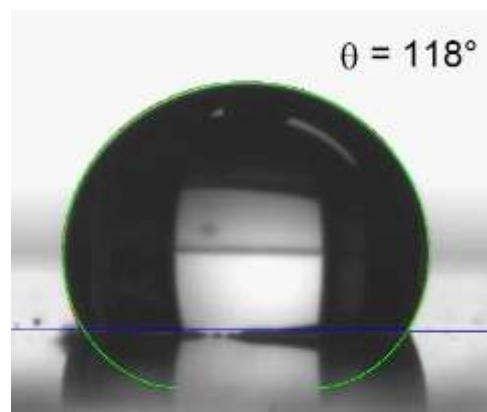
Ein wichtiger Unterschied zwischen den Mikro- und Makro-Schichten bestand aber doch: Anders, als die Himbeeren in Kap. 6.7 überstanden die stabilisierten Makro-himbeerpartikel Wasserstrahl und Wischtests unbeschadet. Die Struktur in Abb. 8.19 stammt von einer vielfach mit einem haushaltsüblichen PUR-Schwamm überstrichenen Fläche.



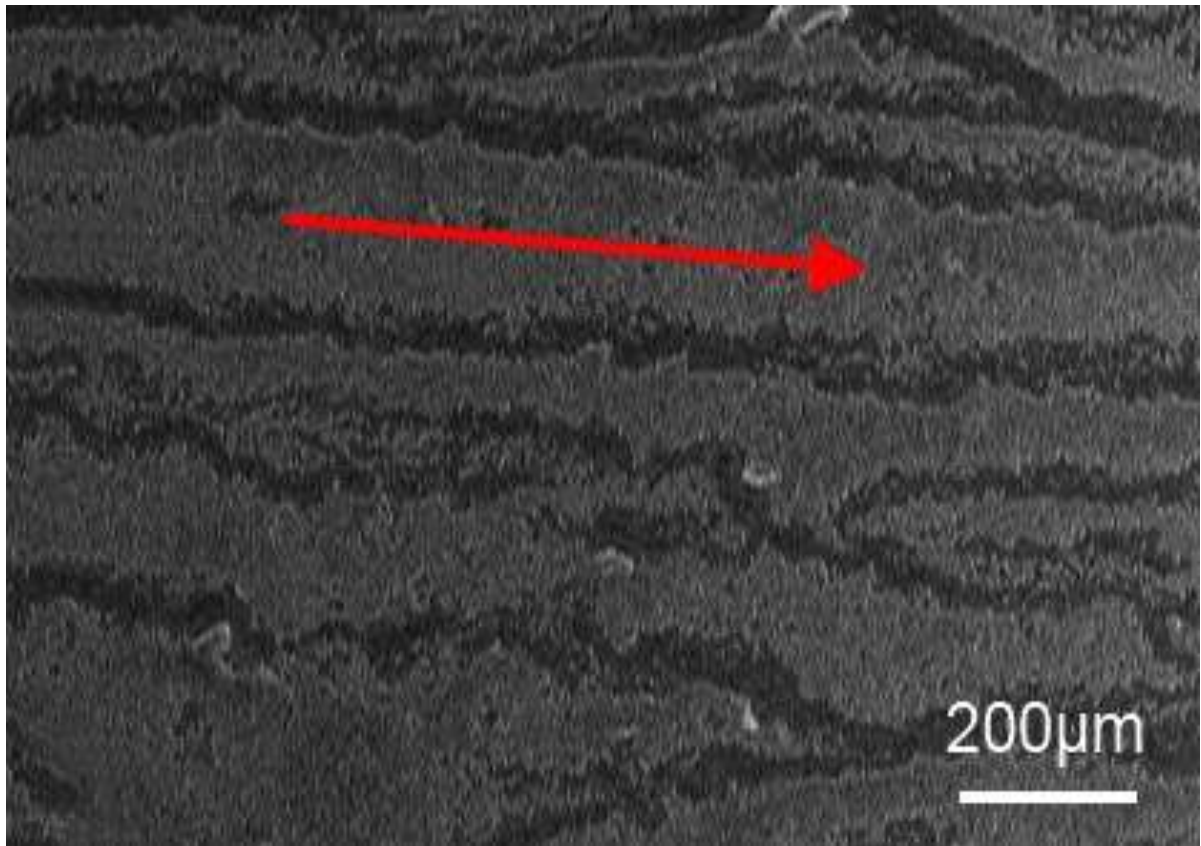
*Abb. 8.19. Stabilisierte Himbeerpartikel nach 50-fachem Wischen über die Oberfläche*

Makroskopisch bestand die Schicht diesen Test allerdings nicht. Die Schicht wurde schollenweise vom Substrat abgelöst, der Kontaktwinkel fiel auf  $112^\circ$  (Abb. 8.20). Abb. 8.21 zeigt eine REM-Aufnahme der makroskopisch zerstörten Schicht. Es blieb somit die Aufgabe, sie fester an das Substrat anzubinden.

*Abb. 8.20.  
Kontaktwinkel einer 50-fach  
gewischten Schicht stabilisierter  
Himbeerpartikel*







*Abb. 8.21. Oberfläche einer 50-fach gewischten Schicht stabilisierter Himbeerpartikel, Pfeil: Wischrichtung*

## 9 Composite

Lotus-Schichten von Mikrohimbeerpartikeln können auf Glas gut verankert werden, indem man sie bei hohen Temperaturen einbrennt<sup>[96]</sup>. Bei Kunststoff-Substraten ist dies naturgemäß nicht möglich und auch nicht bei den Makrohimbeer-Schichten. Deshalb wurde geprüft, ob man Makrohimbeerpartikel in Polymere einarbeiten kann anstatt sie nur auf deren Oberfläche aufzutragen. Der Plan ist in Abb. 9.1 skizziert: Die Partikel sollten im Extruder in SAN eingemischt werden. Das entstehende Composit sollte dann mit Plasma behandelt werden, um die Partikel oberflächlich freizulegen.

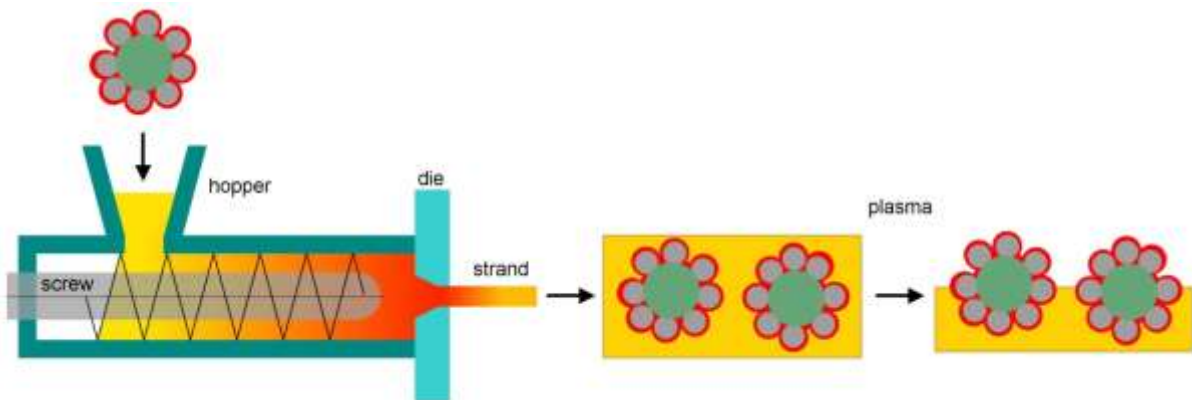


Abb. 9.1. Extrusion eines Partikel-SAN-Composits und Plasmaätzen

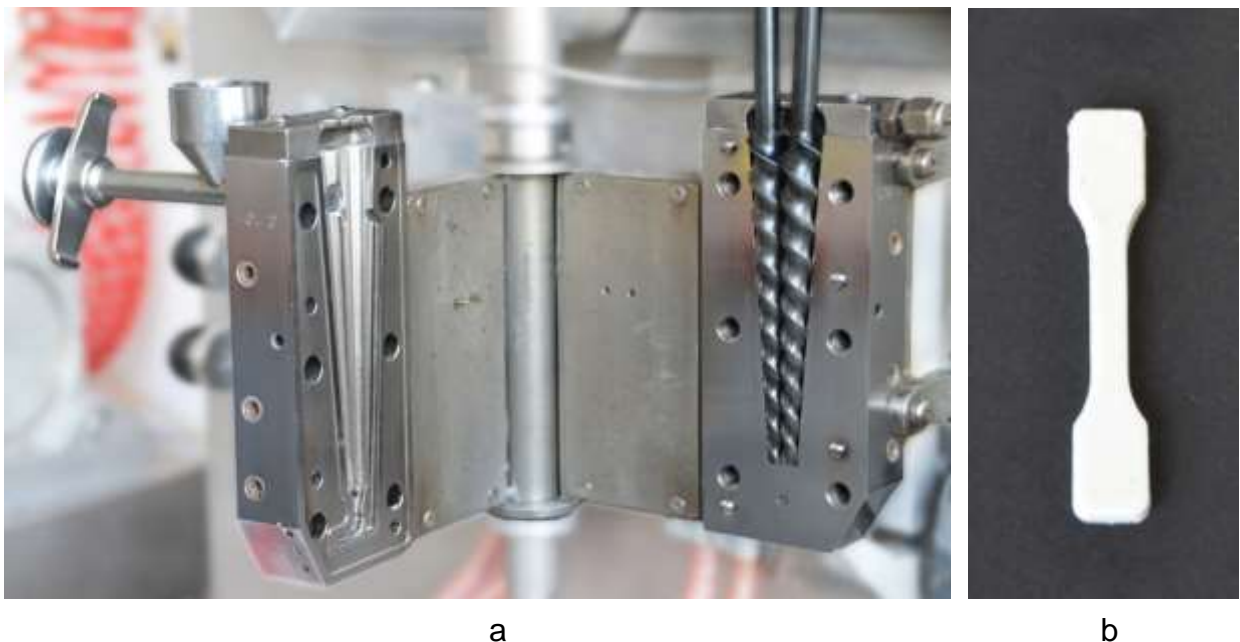
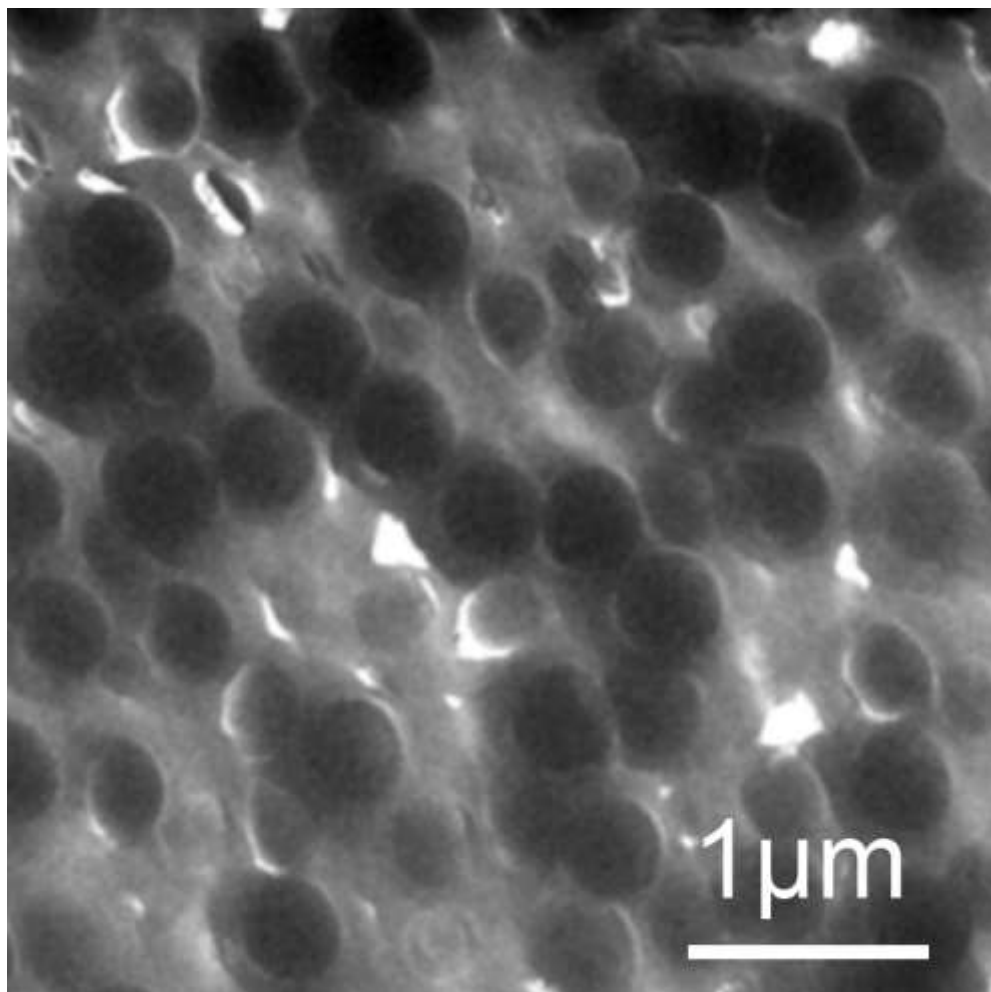


Abb. 9.2. Fotos des (a) Mikroextruders und eines (b) spritzgegossenen Probekörpers

---

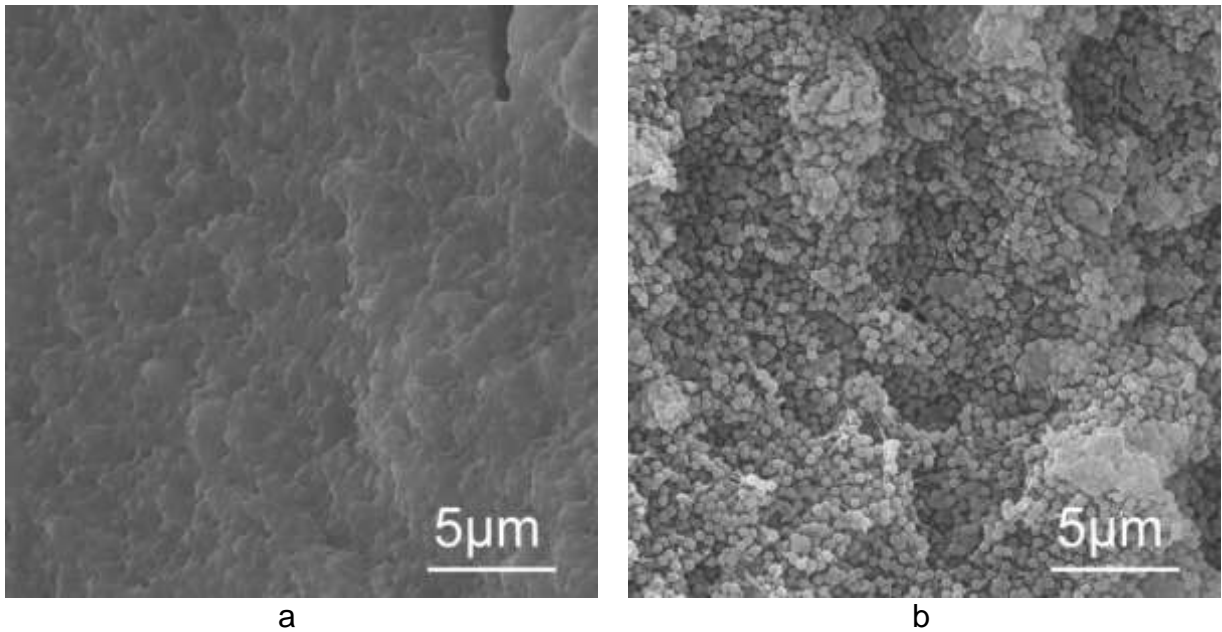
Eingesetzt wurde ein Mikroextruder (DSM Research) mit 5 mL Füllvolumen. In Abb. 9.2a werden die aufgeklappte Kammer mit einem konisch zulaufenden Doppelschneckenkanal und den Schnecken gezeigt. Durch einen Rückführkanal kann die Verweilzeit frei eingestellt werden. Mit einer einfachen Spritzeinheit wurden aus der Schmelze Probekörper (Abb. 9.2b) hergestellt. Von deren Oberfläche wurde das Polymer im Plasma so weit abgetragen, dass die Partikel halb freigelegt waren.

Dieses Verfahren wurde erst an den einfachen 400 nm großen SiO<sub>2</sub>-Perlen getestet. Die Perlen wurden mit 75 Gew% Füllgrad ins SAN extrudiert, so dass sie im Polymer fast dicht an dicht lagen (Abb. 9.3). In Abb. 9.4 ist die Oberfläche des Probekörpers zu sehen, sowohl vor der Plasmaätzung, wo die SiO<sub>2</sub>-Perlen nur zu erahnen sind, als auch nach der Ätzung, wo sie freigelegt sind.



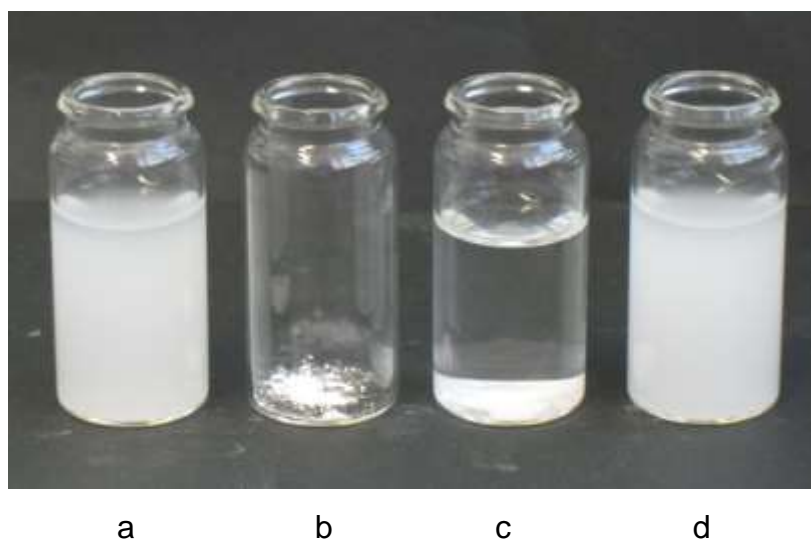
*Abb. 9.3. TEM-Aufnahme eines Ultradünnschnitts des Extrusionsstrangs*





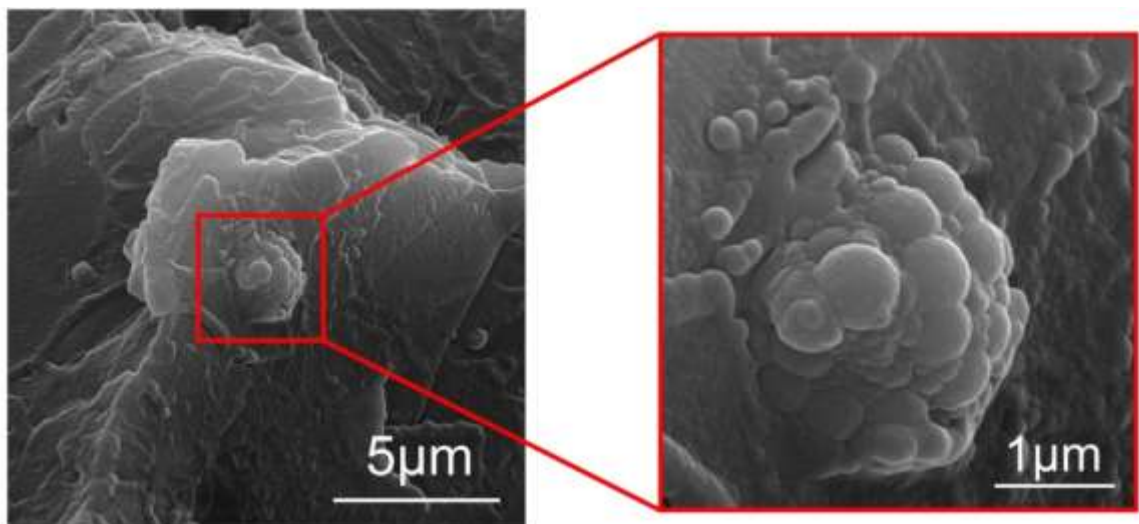
*Abb. 9.4. REM-Aufnahmen von Silikaperlen in SAN (75 Gew%)  
(a) vor und (b) nach 10 min im Sauerstoffplasma*

Danach wurden Himbeerpartikel in SAN eingemischt. Da die Partikel in Pulverform in den Extruder gefüttert werden mussten, wurde zunächst geprüft, ob das Pulver unagglomeriert vorliegt und sich gut redispergieren lässt. In Abb. 9.5 werden die originale Himbeerpartikel-Dispersion, das nach Trocknen daraus gewonnene Pulver und die Redispergierung in Ethanol gezeigt. Schon nach kurzem Schütteln entstand eine ebenmäßige Trübung, woran der gute Dispergiergrad der Partikel abzulesen war.



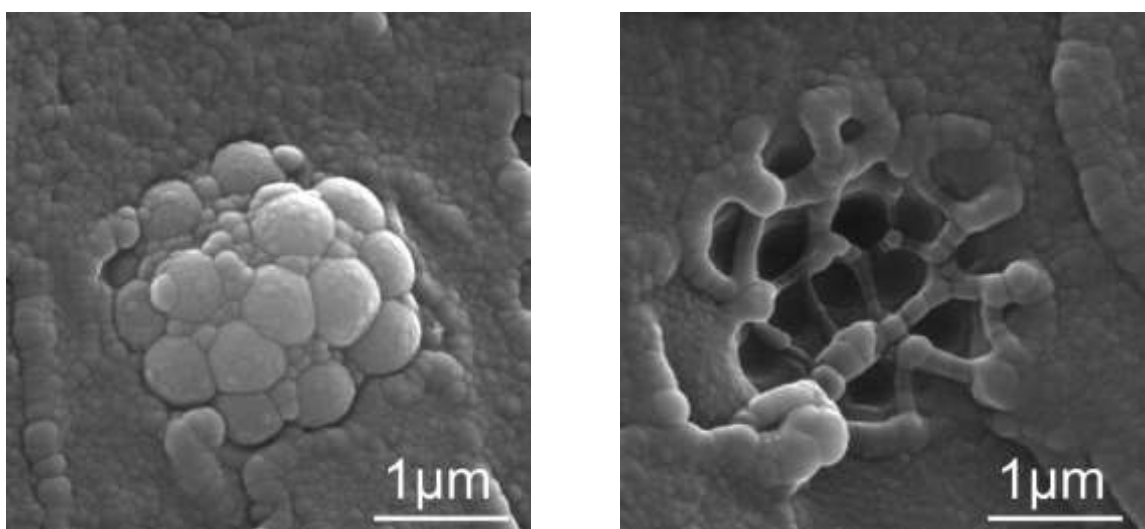
*Abb. 9.5. SiO<sub>2</sub>-Perlen: (a) Ethanoldispersion, (b) Pulver,  
(c) Pulver im Ethanol und (d) nach Aufschütteln*

Die Extrusion setzt die Partikel sehr hohen Scherkräften aus. Die nicht stabilisierten Makrohimbeerpartikel wurden von diesen völlig zerstört. Die mit einer  $\text{SiO}_x$ -Außenhaut geschützten Partikel überstanden die Extrusion dagegen unbeschadet. In Abb. 9.6 sieht man eine Bruchkante, aus der ein Himbeerpartikel herausragt. Seine Himbeerstruktur ist nach wie vor intakt. Die Silika-Außenhaut blieb somit im Extruder stabil.



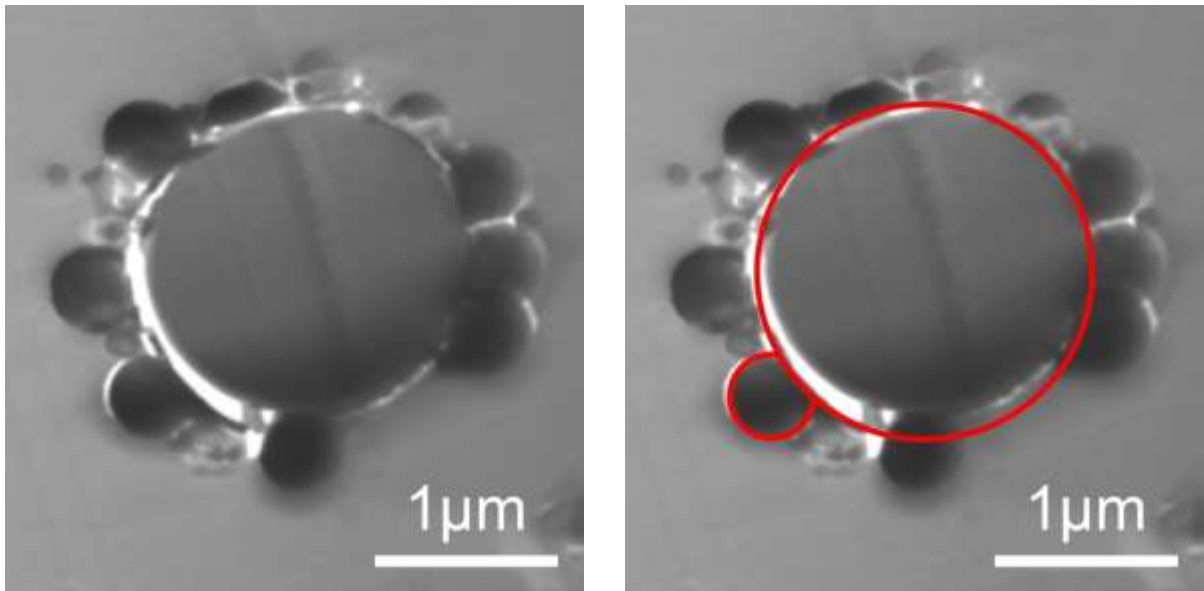
*Abb. 9.6. Himbeerpartikel, nach Extrusion intakt im SAN eingebettet*

In Abb. 9.7 werden zwei REM-Aufnahmen gezeigt, die als Positiv und Negativ zu bezeichnen sind. Auf den beiden Seiten einer Bruchkante wurden auf der einen Seite ein Himbeerpartikel gefunden und auf der anderen Seite dessen beim Bruch hinterlassene Lücke. Die Himbeerstruktur bildet sich perfekt ab.



*Abb. 9.7. Himbeerpartikel in einer Bruchkante und ihr Negativ in der Gegenkante*

Auch TEM-Aufnahmen in Abb. 9.8 bestätigen, dass die Himbeerpartikel in der SAN-Matrix unbeschädigt vorlagen. Der Ultradünnschnitt des Extrudats zeigt die Struktur mit teils abgelöster  $\text{SiO}_x$ -Schicht, wie in Abb. 8.12.



*Abb. 9.8. Durchschnitt durch ein  $\text{SiO}_x$ -umhülltes Himbeerpartikel, rot:  $\text{SiO}_x$ -Schicht um den Kern und um eine Dekorperle*

Die Extrusion wurde schließlich aber trotz dieser guten Ergebnisse nicht weiter verfolgt, weil es nicht gelang, Composites mit hohen Füllgraden herzustellen. Die Bilder in Abb. 9.6-9.8 stammen von Composites mit weniger als 20 Gew% Himbeerpartikeln. Größere Füllgrade erhöhten die Viskosität der Schmelze unmäßig. Angesichts des möglichen Füllgrads von 75 Gew% bei den einfachen Perlen war die niedrige Grenze von maximal 15-20 Gew% an Himbeerpartikeln eine Überraschung. Offenbar wirkt sich die unregelmäßige Form der Himbeerpartikel äußerst ungünstig auf die Fließfähigkeit der Polymerschmelze aus, in viel größerem Ausmaß als bei den Kugelperlen. Dieser Aspekt wurde in dieser Arbeit nicht weiter bearbeitet.

## 10 Schleuderschichten der Makrohimbeerpartikel

Wäre die Produktion von hochgefüllten Himbeer-Composits durch Extrusion gelungen, wäre auch die Herstellung von spritzgegossenen Formkörpern mit ultrahydrophoben Oberflächen möglich gewesen. Da dem nicht so war, sollten im Weiteren ultrahydrophobe Lacke konzipiert werden.

Die Lacke wurden aus Dispersionen von 65 Gew% Himbeerpartikel in einem Gemisch aus zwei Monomeren hergestellt. Das Triacrylat in Abb. 10.1a ist der dreifache Hydroxyethylacrylatether des Trimethylolpropans (SR454, Sartomer) und das Methacrylat in Abb. 10.1b, das 3-Methacryloxypropyltris(trimethylsiloxy)silan (MPTTS, ABCR). Für die spätere UV-Polymerisation wurde der Initiator 2-Hydroxy-2-Methylpropionphenon (Darocur 1173) zugegeben.

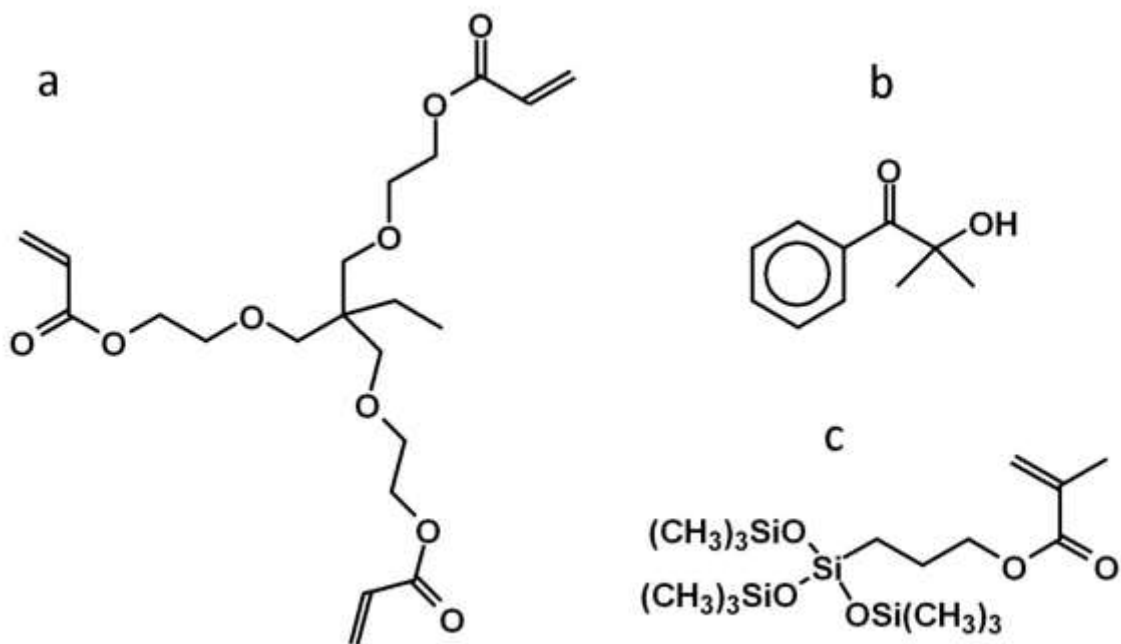


Abb. 10.1. Monomere (a) Hydroxyethylacrylatether, (b) Initiator 2-Hydroxy-2-Methylpropionphenon (Darocur 1173) und (c) 3-Methacryloxypropyltris(trimethylsiloxy)silan

Lackschichten solcher Gemische werden in der Praxis auf verschiedenen Wegen hergestellt. In dieser Arbeit wurden sie durch Aufschleudern erzeugt, wofür die genannte Monomer-Partikel-Dispersion mit Diacetonalkohol verdünnt wurde. Nach Abdunsten des THF wurden die Monomeren in einer UV-Kammer auspolymerisiert.

Im Sauerstoffplasma wurde das vernetzte Polymer so abgetragen, dass die Himbeerpartikel ungefähr zur Hälfte freigelegt wurden. Damit wurde erreicht, dass einerseits das Himbeerprofil seine Wirkung entfalten konnte und andererseits die Partikel in der Lackschicht verankert blieben.

Im Plasma wurde auch die Chemie der Oberfläche verändert. Wie in Abb. 10.2 dargestellt, bleiben vom Monomeren SR454 Alkohol- und vom Monomeren MPTTS Trisilanolfunktionen, die auch die Himbeerpartikel bedecken. Diese polare Oberfläche musste von dem Fluorsiloxan hydrophobiert werden. Dieses reagiert mit den Silanol-, nicht aber mit den Alkoholfunktionen. Eine Polymerfläche nur mit SR454 wäre vom Fluorsiloxan nicht hydrophobiert worden. Deshalb wurde das MPTTS eingebaut, das dafür sorgt, dass auch die Polymerfläche genügend fluoridiert wird.

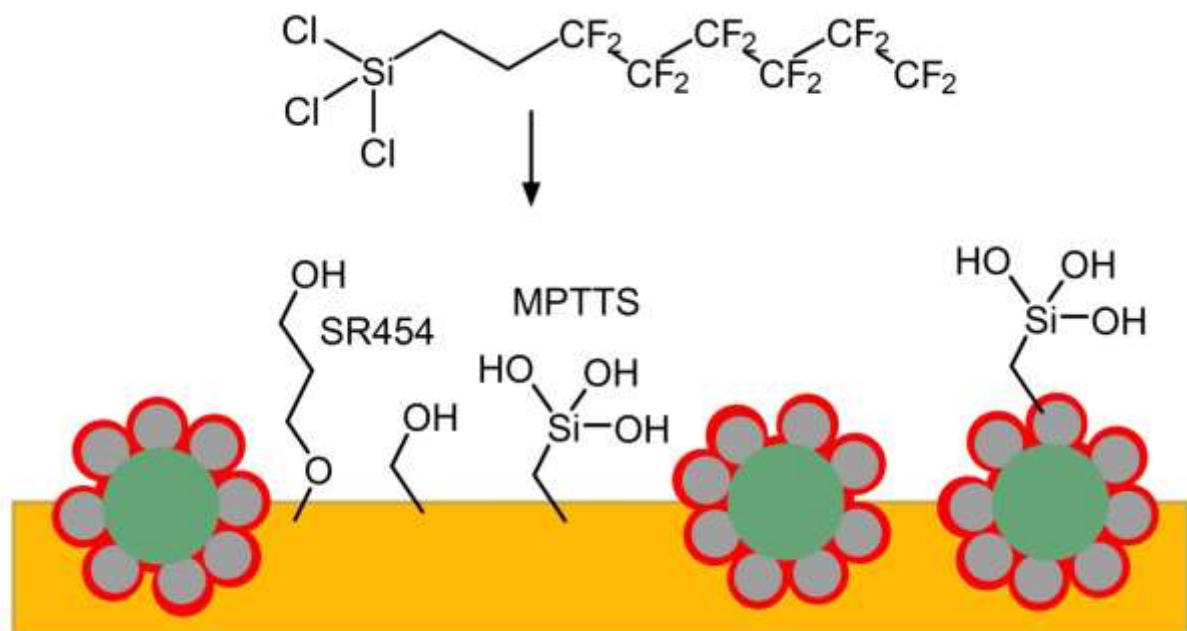
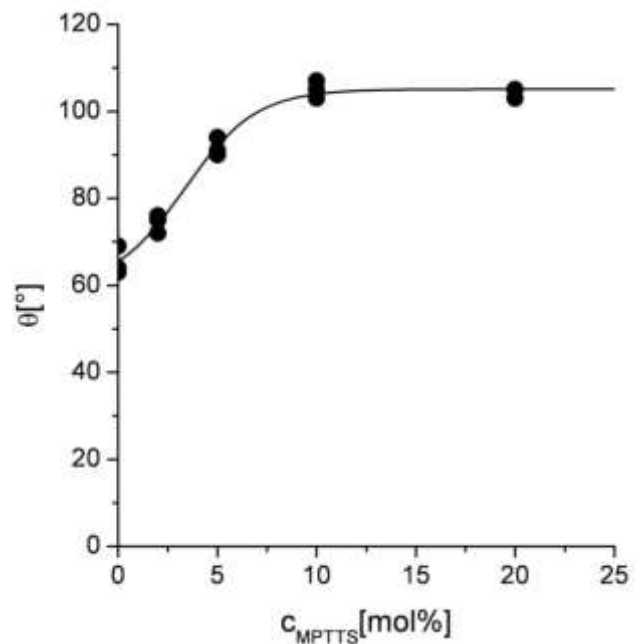


Abb. 10.2. Himbeerschicht nach Plasmaabtrag

An ungefüllten Polymerschichten wurde geprüft, wie viel MPTTS notwendig ist. Laut den Kontaktwinkeln  $\theta$  in Abb. 10.3 sind 10 mol% (11 Gew%) im Monomerengemisch erforderlich. Als Referenz wurde ein Glasobjektträger ebenfalls mit Plasma geätzt

und mit dem Fluorsiloxan behandelt. Er erreichte den Kontaktwinkel  $\theta = 110^\circ$ , den es zu erreichen galt.

Abb. 10.3.  
Entwicklung des Kontaktwinkels  
mit steigender Silanmenge im  
Polymer



## 10.1 Schichten aus Perlen

Zur Optimierung der Schleuderbeschichtung wurde erst mit Dispersionen aus einfachen MF-Perlen ( $1.5 \mu\text{m}$ ) gearbeitet. Die Konzentration des Lösemittels und damit die Viskosität wurde so gewählt, dass der Träger beim Schleudern gerade ganz bedeckt wurde. Über die Drehgeschwindigkeit wurde die Schichtdicke eingestellt. Verdopplung der Geschwindigkeit führte zu einer Halbierung der Schichtdicke. Die Schichten entstanden in ebenmäßiger Dicke mit nur geringfügigen Randeffekten.

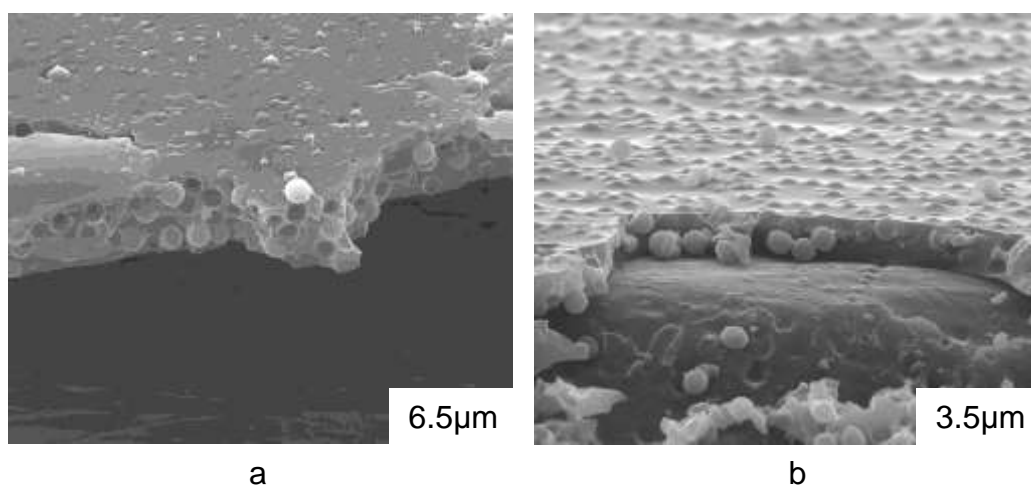
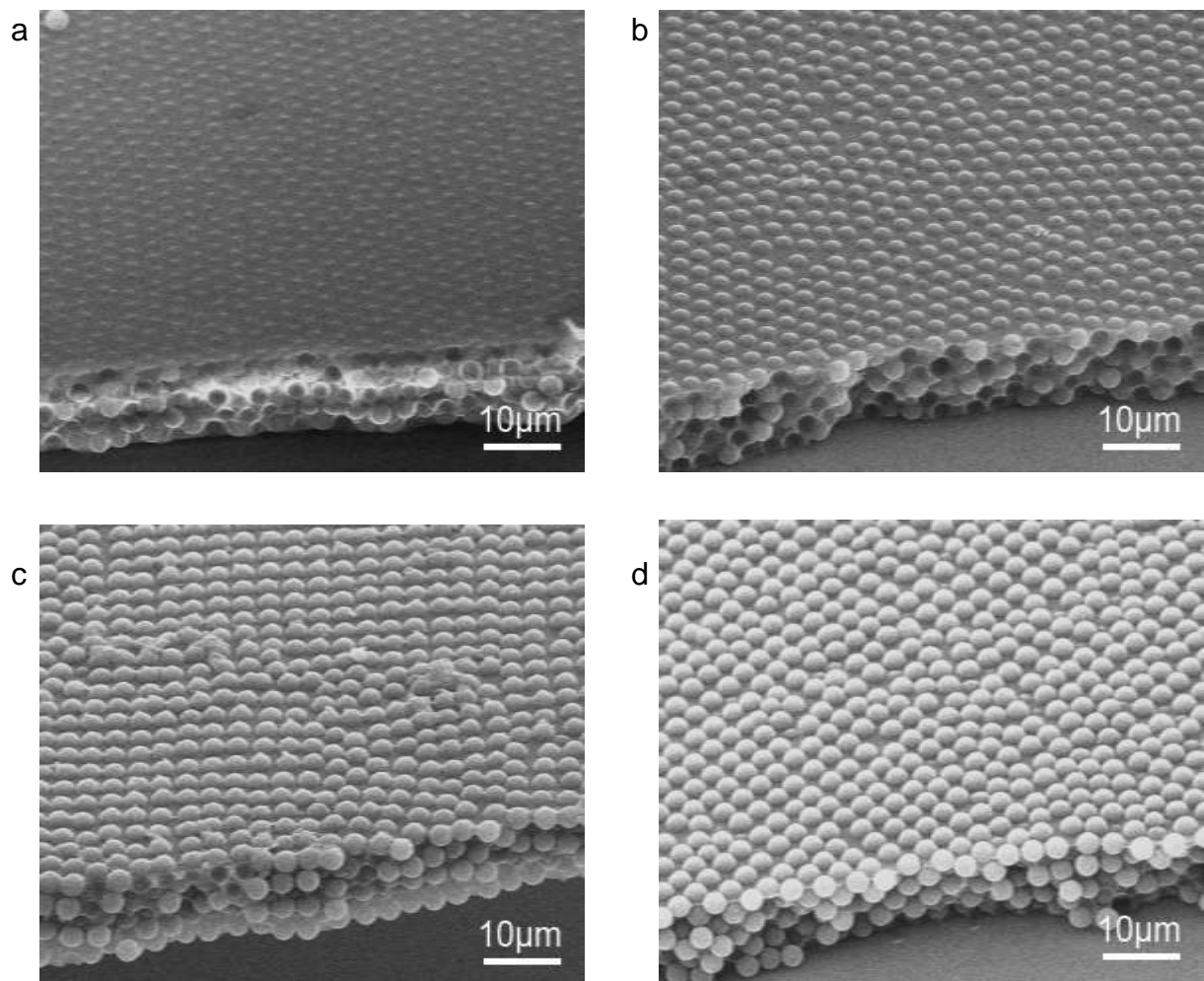


Abb. 10.4. Aufgeschleuderte Partikelschichten,  
Drehgeschwindigkeit (a) 2000 U/min, (b) 4000 U/min



Auch der Plasmaabtrag des SR454 wurde untersucht. Wie Abb. 10.5 zeigt, wurden die Perlen durch 10 min Behandlung gerade hälftig freigelegt.

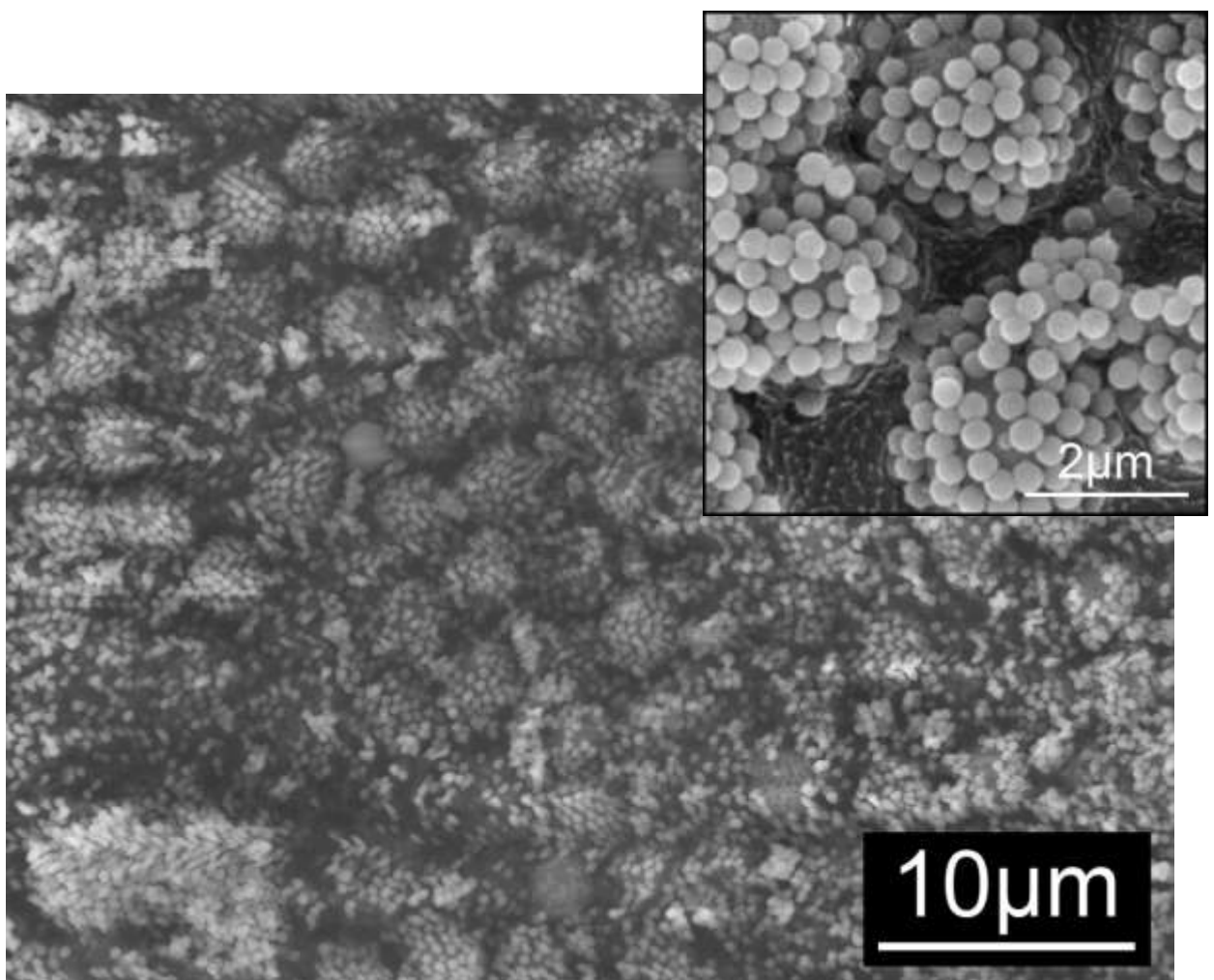


*Abb. 10.5. Schleuderschicht nach (a) 0, (b) 5, (c) 10 und (d) 15 min im Sauerstoffplasma*



## 10.2 Schichten aus unstabilisierten Himbeerpartikeln

Bei den ersten Versuchen zu Himbeerschichten wurde mit Partikeln ohne  $\text{SiO}_x$ -Schutzschicht gearbeitet. Wie in Abb. 10.6 demonstriert, gelangen beim Aufschleudern mit 65 Gew% Partikelanteil sehr dünne, bemerkenswert ebene Schichten. Sie wiesen nicht die sonst übliche Zerklüftung auf. Die Himbeer-Halbkugeln heben sich deutlich heraus. Auffälligerweise war diese Schicht nicht ultrahydrophob.



*Abb. 10.6. REM-Aufnahme einer dichtgepackten Monolage aus unstabilisierten Himbeerpartikeln in der Polymermatrix nach Plasmaätzen und Hydrophobierung*

Erwartungsgemäß war diese Schicht äußerst fragil. Schon unter einem kräftigem Wasserstrahl verschwanden die Dekorperlen der Partikel. Erstaunlich war aber, dass die so zerstörte Struktur immer noch fast den gleichen Kontaktwinkel aufwies ( $\theta = 102^\circ$ ).

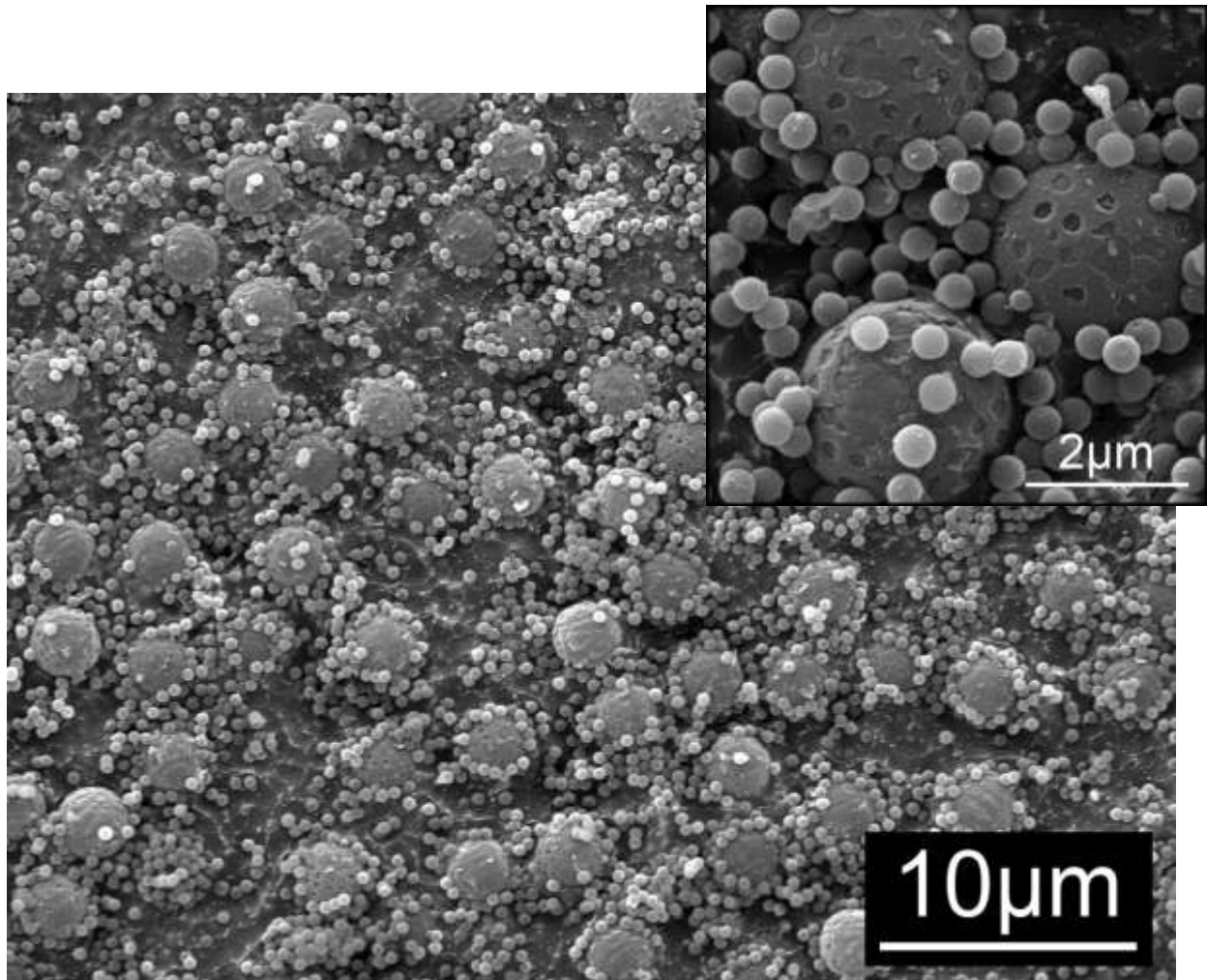


Abb. 10.7. Schicht aus Abb. 10.6 nach 1 min unter einem Wasserstrahl

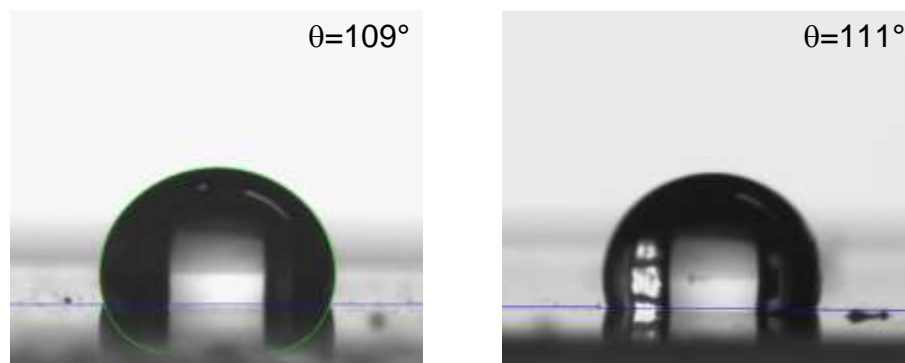


Abb. 10.8. Tropfen und Kontaktwinkel auf einer Himbeerschicht  
(a) vor und (b) nach dem Abrieb durch einen Wasserstrahl

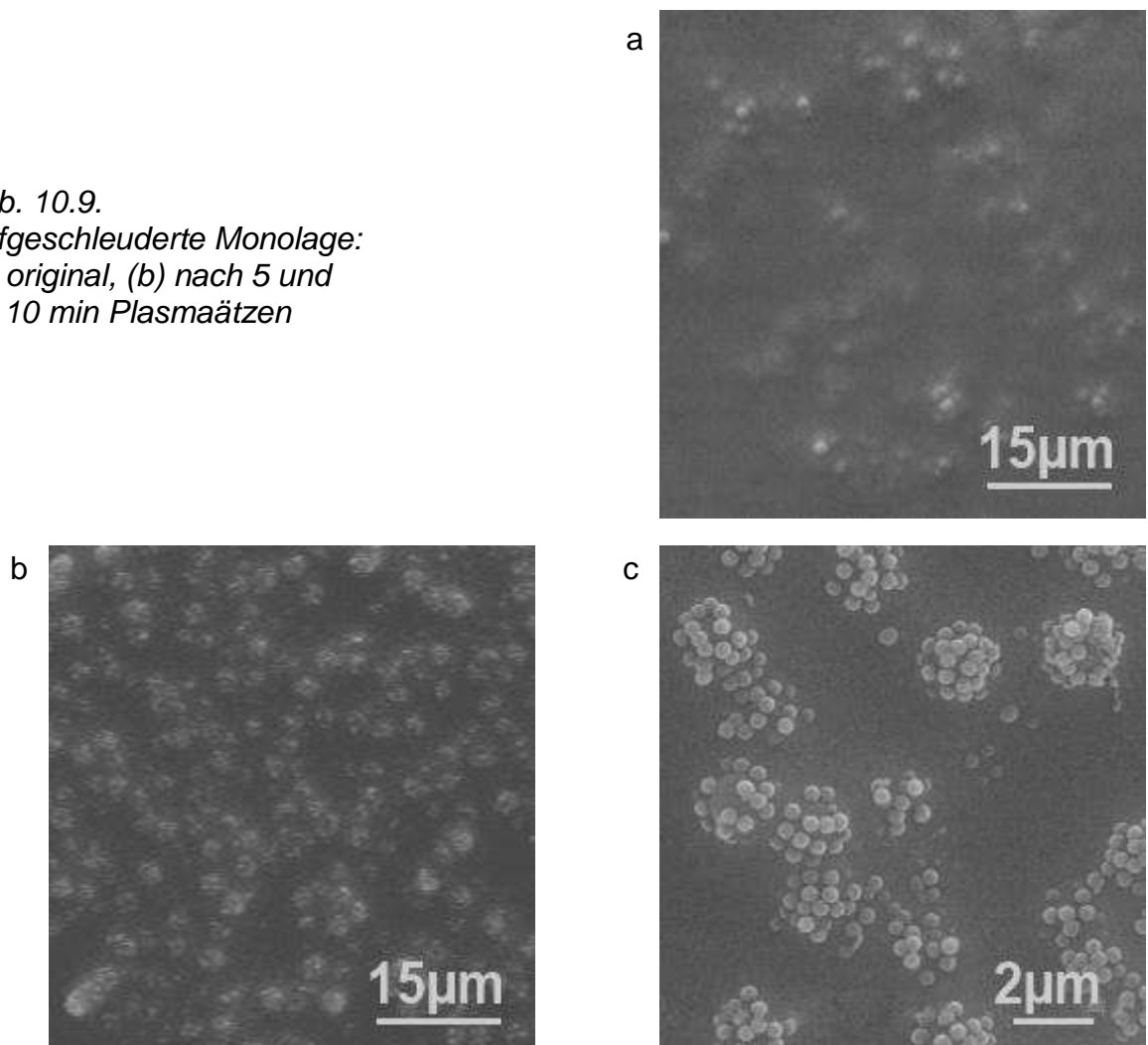
## 10.3 Schichten aus stabilisierten Himbeerpartikeln

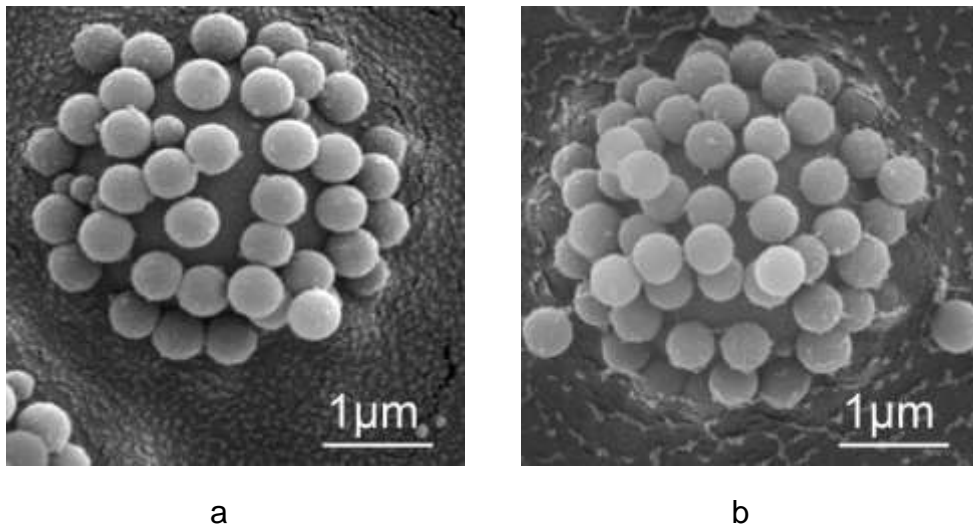
Nach diesen Vorversuchen wurde nur noch mit stabilisierten Himbeerpartikeln mit einer  $\text{SiO}_x$ -Schutzhaut gearbeitet. Diese erwiesen sich als abriebfest. In der Regel wurde mit  $< 65$  Gew% Partikelanteil gearbeitet, womit glatte Schichten entstanden. schließlich wurde aber auch ein höherer Partikelanteil eingestellt, um raue Schichten zu erzwingen.

### 10.3.1 Glatte Schichten

In Abb. 10.9 wird gezeigt, wie die Himbeerpartikel allmählich durch das Plasma sichtbar gemacht wurden. Die Aufnahmen einzelner Partikel in Abb. 10.10, verankert in der Polymermatrix, erinnern unmittelbar an die Struktur des Sumpfreises (Abb. 4.1).

Abb. 10.9.  
Aufgeschleuderte Monolage:  
(a) original, (b) nach 5 und  
(c) 10 min Plasmaätzen

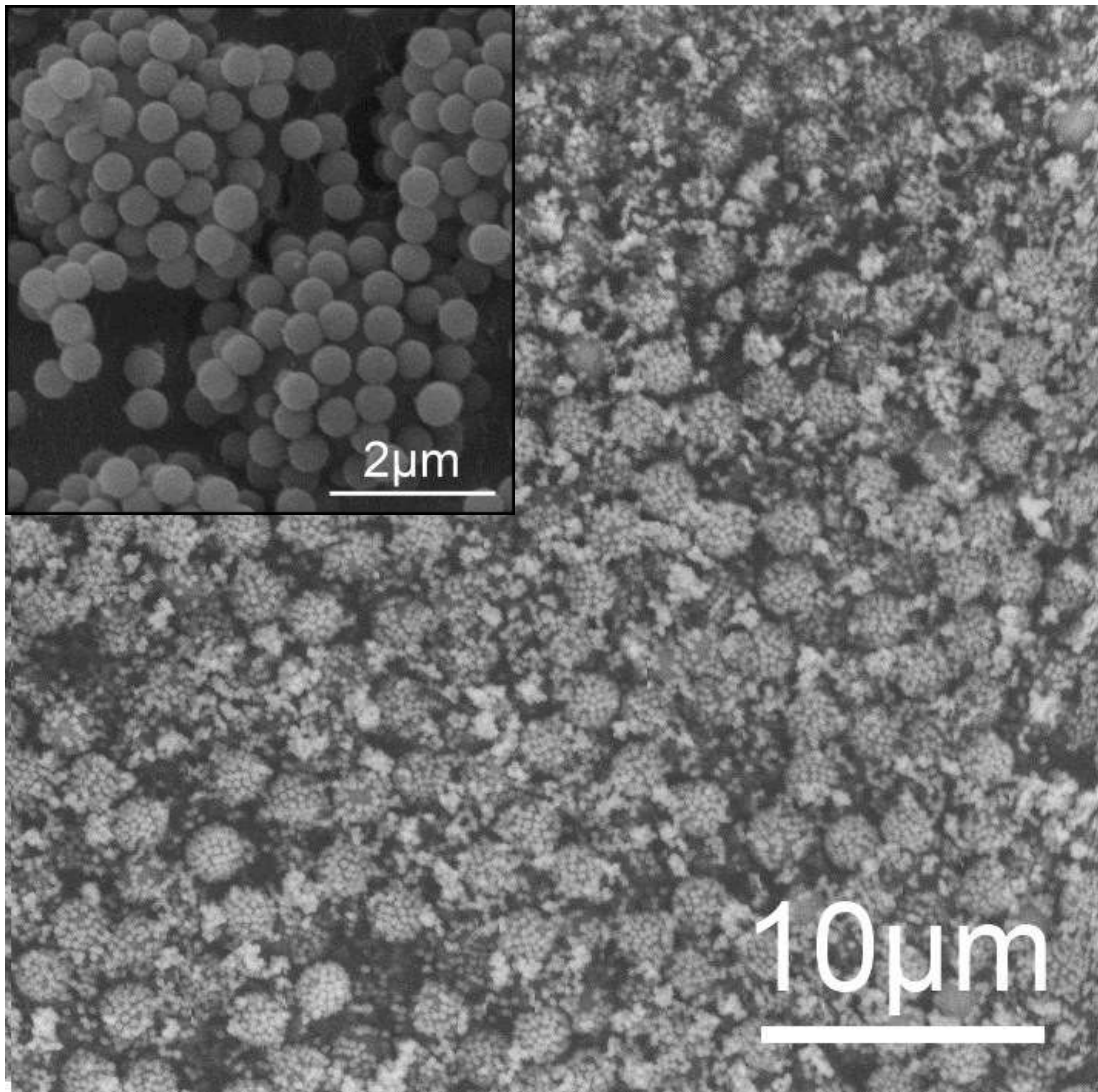




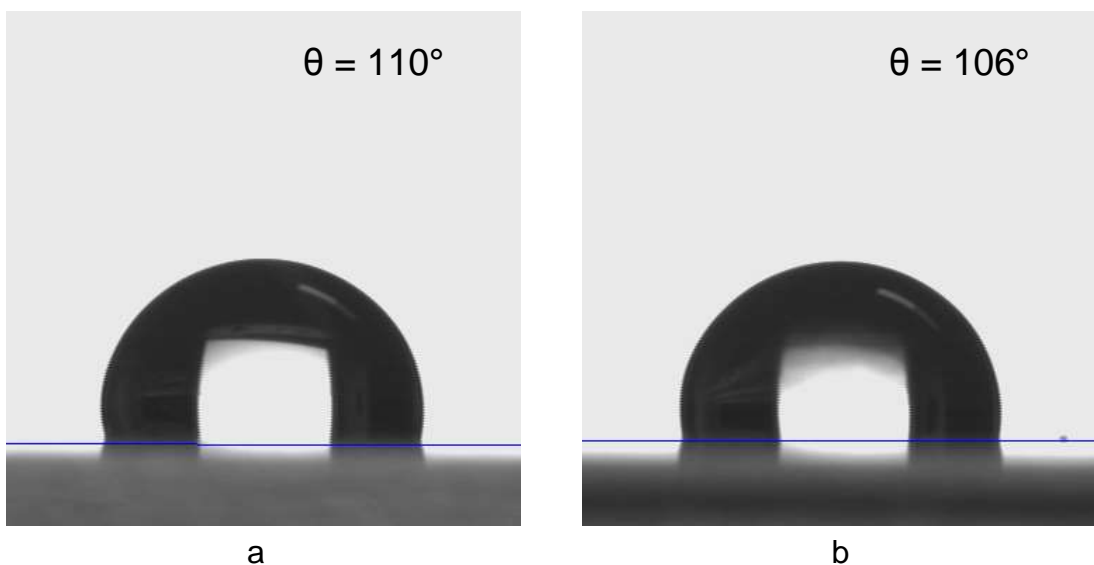
*Abb. 10.10. Einzelperlen nach (a) 5 min, (b) 10 min Plasmaätzen*

Diese Bilder stammen von einer Schicht mit nur 50 Gew% Partikelanteil. Diese wurde explizit nur hergestellt, um die Partikel gut abbilden zu können. Die Partikel liegen offensichtlich zu weit auseinander. Dann wurde wieder auf 65 Gew% Partikelanteil umgestellt. In Abb. 10.11 liegen die Partikel dicht an dicht.

Nach den Erfahrungen im vorigen Abschnitt kaum noch überraschenderweise, waren diese Schichten nicht ultrahydrophob. Der Kontaktwinkel von  $118^\circ$  lag nicht viel über dem für eine hydrophobierte glatte Fläche (Abb. 10.12a). Dieser Winkel hielt sich auch nach mehrfachem Wischen.



*Abb. 10.11. Dichtgepackte Monolage der Himbeerpartikel nach Abätzen des Polymers*



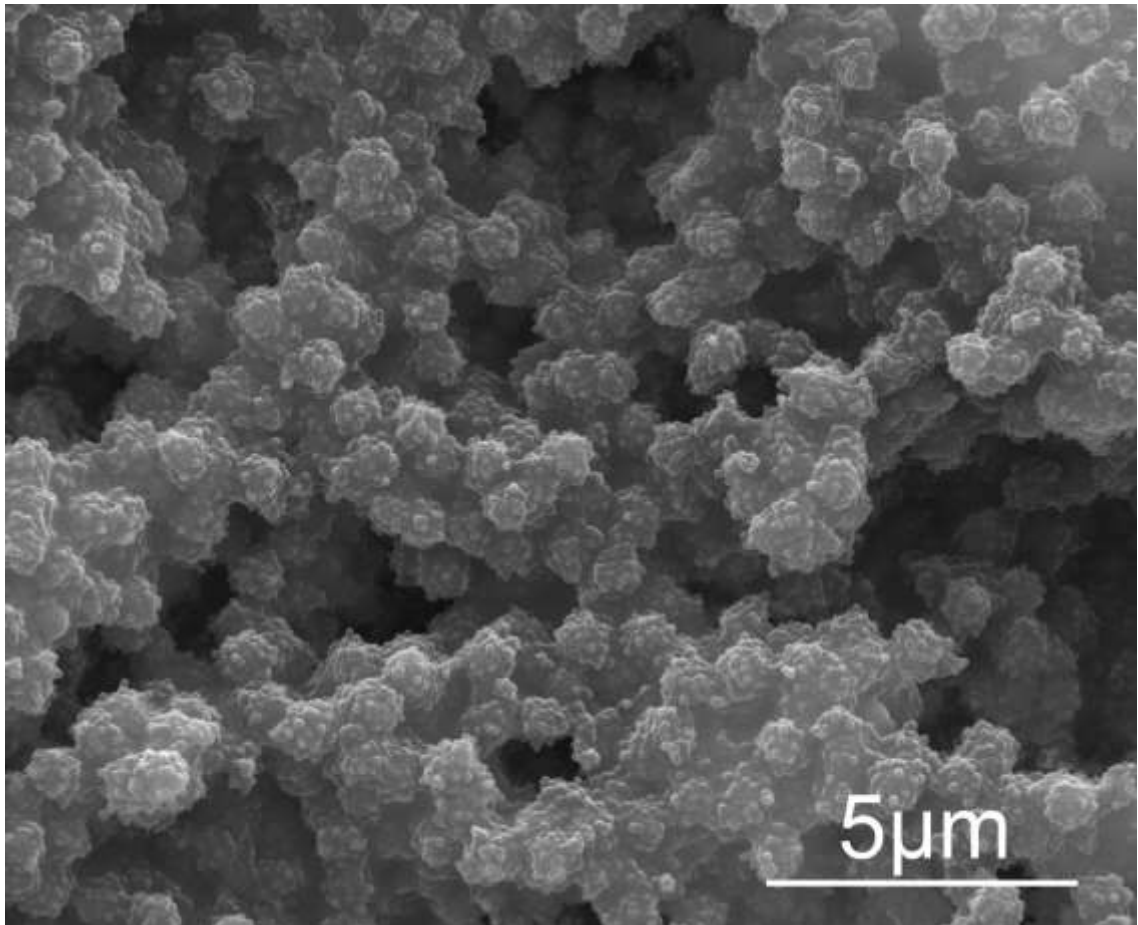
*Abb. 10.12 Kontaktwinkelmessungen (a) vor und (b) nach zehnfachem Wischen*



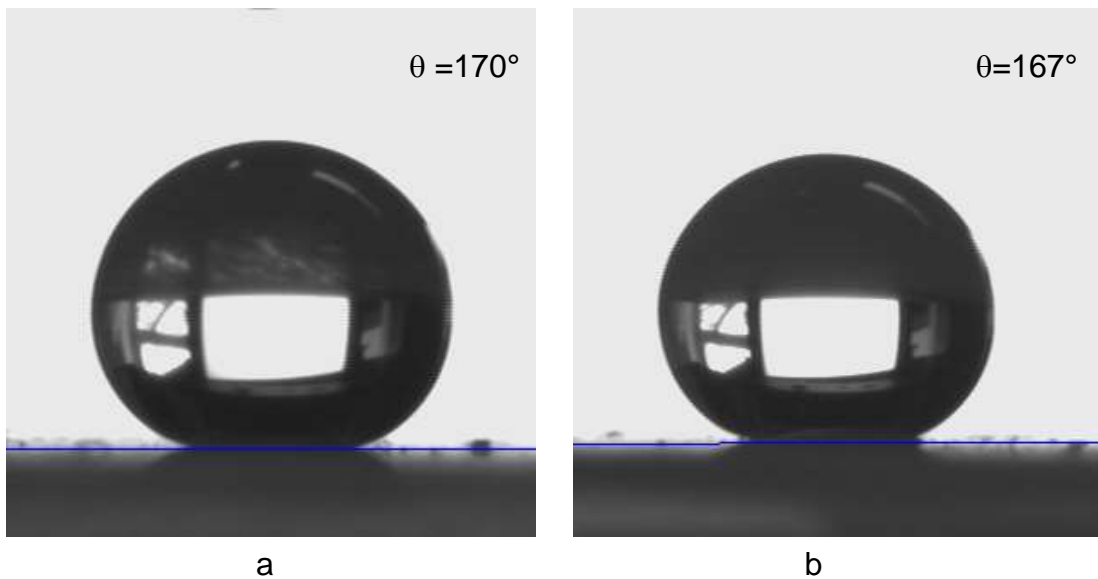
---

### 10.3.2 Raue Schichten

Um die geringen Kontaktwinkel verstehen zu lernen, wurde mit dem sehr hohen Partikelanteil von 75 Gew% gearbeitet. Mit diesem entstanden beim Aufschleudern keine glatten Schichten mehr, sondern wieder zerklüftete (Abb. 10.13). Diese Schichten waren ultrahydrophob (Abb. 10.14).



*Abb. 10.13. Zerklüftete Schleuderschicht stabiler Himbeerpartikel  
nach 50-fachem Wischen*



*Abb. 10.14. Kontaktwinkel auf der Schicht aus Abb. 10.13:  
(a) vor und (b) nach 50-fachem Wischen*

Daraus ergab sich ein endgültiges Fazit:

Die Ultrahydrophobizität wird nicht von der Himbeerarchitektur der Partikel mit Kern und Dekor, sondern aus der zerklüfteten Strukturrauigkeit erzeugt. Offenbar spielt die Himbeerstruktur nur die Rolle, die Partikel so unregelmäßig zu gestalten, dass sie leicht miteinander verzahnen und deshalb meist sehr unregelmäßig dicke Schichten aufbauen. Einfache Kugelperlen, die sich nicht miteinander verzahnen können, bauen stattdessen glatte und oft sogar kristalline Schichten auf.



---

## 11 Zusammenschau

Sauberkeit und Hygiene haben den Lebensstandard des modernen Menschen maßgeblich erhöht und seine Lebenserwartung erheblich verbessert. Beide müssen aber mit einem enormen, teuren Aufwand ständiger Reinigung aufrechterhalten werden. Außerordentlich hilfreich wären Oberflächen, die von Wasser von selbst gereinigt werden. Vorbilder solcher Oberflächen existieren in der Natur. Viele Pflanzenoberflächen sind so gestaltet, dass Wassertropfen nicht auf ihnen haften, sondern auf ihnen abrollen und dabei den Schmutz mitnehmen. Diese Flächen werden ultrahydrophob genannt. Sie sind chemisch stets hydrophob und rau, wobei die Rauigkeit oft doppelskalig ist. Das bekannteste Vorbild ist das Lotusblatt, weshalb ultrahydrophobe Flächen auch oft als Lotus-Flächen bezeichnet werden.

In den letzten beiden Dekaden wurden viele solche Oberflächen mit verschiedenen Strukturen künstlich nachgestellt. So konnten selbstreinigende Oberflächen realisiert werden. Anders als Pflanzenblätter, die nach Zerstörung nachwachsen können, müssen die künstlichen Lotus-Flächen dauerhaft haltbar sein. Dies stellt das zentrale Problem dar. Alle bisher aufgebauten Flächen werden zu schnell durch Abrieb zerstört.

In einer Vorläuferarbeit zu dieser Dissertation wurden erfolgreich Lotus-Schichten aus Silikapartikeln mit einer Himbeerarchitektur aus einer Kernperle und aufgesetzten Dekorperlen entwickelt. Die ursprüngliche Hoffnung war, dass Schichten aus diesen kugelförmigen *Mikro-Himbeerpartikeln* stabiler sein würden als die schon bekannten, eher nadelförmigen Lotus-Flächen. Dies bestätigte sich jedoch nicht. Die Himbeerarchitektur wurde unter Abrieb zerstört. Deshalb wurden in der vorliegenden Arbeit Strategien zu ihrer Stabilisierung entwickelt.

Zudem wurde die noch offene Frage nach dem Mechanismus des Lotus-Effekts erforscht. Nach der Vorläuferarbeit war dieser nicht geklärt. Die Lotus-Flächen der Mikropartikel waren stets tripelskalig: Ihre Rauigkeit wurde erstens und zweitens von den winzigen, nanoskaligen Dekorperlen ( $\cong 100\text{ nm}$ ) und den größeren, submikroskopischen Kernperlen ( $\cong 400\text{ nm}$ ) der Partikel verursacht. Dazu trat aber noch ein

---

drittes Strukturprinzip: Die Himbeerpartikel bildeten nie glatte, sondern immer zerklüftete Oberflächen mit einer Rauigkeit im Bereich von 1-10 µm. Ob diese Schichtrauigkeit oder die Himbeerstruktur der Partikel selbst für die Ultrahydrophobizität entscheidend war, blieb unsicher.

Zunächst wurden die Mikro-Himbeerpartikel nachgestellt, wobei ihre Synthese verbessert wurde, und die Verfahren der Schichtbildung durch Rakeln, Aufschleudern und Aufziehen geprüft, um die Schichtgüte zu optimieren. Mit allen Methoden gelangen geschlossene Schichten, wobei sich das praxistaugliche Rakeln besonders bewährte.

Dann wurden neuartige, größere *Makro-Himbeerpartikel* konzipiert. Sie bestanden wiederum aus Silika-Dekorperlen, wiesen aber einen Kern aus Melaminharz (MF) auf. Diese MF-SiO<sub>2</sub>-Makropartikel ließen sich mit Durchmessern von 2-4 µm herstellen, also um eine Ordnung größer die SiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Mikropartikel. Die Makropartikel waren somit ähnlich groß wie die Struktureinheiten der Pflanzenblätter.

Die Synthese der MF-Kerne und die Anbindung der SiO<sub>2</sub>-Dekorperlen wurden optimiert. Die Schichten der neuen Makro-Himbeerpartikel verhielten sich aber nicht anders als die der Mikro-Himbeerpartikel: Sie waren genauso ultrahydrophob und ebenso abriebempfindlich.

Es gelang aber, die Himbeerarchitektur zu stabilisieren. Nach erfolglosen Versuchen, die Dekorperlen fester in den Kern einzulagern, bewährte sich die Strategie, die gesamten Partikel mit einer Silikahaut zu überziehen. Mit dieser Schutzhaut waren die Partikel absolut abriebfest. Sie konnten sogar unbeschadet in Polymere extrudiert werden. Damit war der bestmögliche Aufbau solcher Himbeerpartikel gefunden.

Es blieb die mechanistische Frage, warum die Schichten aus diesen Himbeerpartikeln überhaupt ultrahydrophob sind. Dazu wurden durch kontrolliertes Aufschleudern der Makropartikel Schichten erzeugt, in denen die Partikel sich so glatt wie möglich anordneten. Diese Schichten wiesen nicht die sonst unvermeidliche Zerklüftung auf. An diesen Schichten wurde unerwarteterweise festgestellt, dass sie

---

*nicht ultrahydrophob* waren. Als mit der gleichen Methode des Aufschleuderns, aber unter veränderten Bedingungen, zerklüftete Schichten präpariert wurden, erwiesen sich diese wieder als ultrahydrophob.

Daraus ergab sich eine eindeutige Schlussfolgerung: Nicht die Himbeerarchitektur selbst ist für den Lotus-Effekt entscheidend, sondern die von ihr hervorgerufene Schichtrauigkeit. Das Besondere an den Himbeerpartikeln ist somit nur, dass sie sich bei der Schichtbildung intensiv miteinander verzahnen und deshalb besonders raue Oberflächen bilden, während einfache Kugelperlen zu sehr glatten, zuweilen sogar kristallinen Oberflächen neigen.

Die Optimierung der nachhaltig stabilen Lotus-Beschichtungen aus den silikageschützten MF-SiO<sub>2</sub>-Makro-Himbeerpartikeln wurde in dieser Dissertation nicht mehr durchgeführt. Dies wird die Aufgabe einer Folgearbeit sein.

---

## 12 Experimente

### 12.1 Chemikalien

#### 12.1.1 Monomere

Melamin	VWR International GmbH
Trimethylolpropantriethoxytriacylat (SR454)	Sartomer
Nitrocellulose (Kollodium)	VWR International GmbH

Die Monomere wurden in ihrer Lieferform eingesetzt.

#### 12.1.2 Polymere

Styrol-Acrylnitril Polymer (SAN, Luran 358 N)	BASF AG, Ludwigshafen
---	-----------------------

Das Polymer wurde ohne weitere Aufarbeitung in seiner granularen Lieferform verarbeitet

#### 12.1.3 Silane

3-Aminopropyltrimethoxysilan	ABCR, Karlsruhe
3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan	ABCR, Karlsruhe
1H,1H,2H,2H-Perfluorotetradecyltrichlorosilane	ABCR, Karlsruhe
Dimethyldichlorsilan	ABCR, Karlsruhe
3-Methacryloxypropyltris(trimethylsiloxy)silan	ABCR, Karlsruhe
Tetraethoxysilan	ABCR, Karlsruhe

Die Silane wurden bei 8°C gelagert. Vor der Verwendung wurden sie, zur Vermeidung von einkondensierendem Wasser, zunächst auf Raumtemperatur angewärmt.

---

### 12.1.4 Säuren und Laugen

Ammoniaklösung (25%)	VWR International GmbH
Natriumhydroxid	VWR International GmbH
Salzsäure (37%)	VWR International GmbH

Die Konzentration der Ammoniaklösung wurde regelmäßig durch Titration mit Perchlorsäure überprüft, wobei eine Schwankung von 5 % akzeptiert wurde. Zu konzentrierte Lösungen wurden verdünnt, zu verdünnte Lösungen wurden entsorgt.

Zur Herstellung einer 1N Natronlauge wurden in einem 4L Erlenmeyerkolben 2.5L entsalztes Wasser vorgelegt und mit einem Magnetrührer gerührt. Portionsweise wurden 100 g Natriumhydroxidplättchen gelöst und anschließend 2 h weitergerührt. Die Konzentration wurde durch Titration mit Perchlorsäure überprüft.

Zur Herstellung einer 2.5N Salzsäure wurden in einem 6L Dreihalskolben mit Flügelrührer und Tropftrichter 1884 g entsalztes Wasser vorgelegt und gerührt (200 U/min) und im Wasserbad auf 15 °C gekühlt. Tropfenweise wurden 616 g Salzsäure (37%) gelöst und anschließend für 2 h gerührt.

Die Konzentration wurde durch Titration mit Kalilauge überprüft und gegebenenfalls durch Zugabe von Wasser oder Säure auf 2.5 mol/L eingestellt.

### 12.1.5 Trägermaterialien

Glasobjektträger	VWR International GmbH
Polycarbonat (Makrolon)	König Kunststoffe GmbH
Polystyrol	König Kunststoffe GmbH

Die Kunststoffträger wurden aus Platten mit einer Dicke von 1-2 mm auf Größe der Glasobjektträger zurechtgeschnitten (75 mm x 25 mm) und die Kanten mit einer Klinge entgratet.

Alle Träger wurden vor der Verwendung gründlich mit Ethanol abgewischt. Die Glas-träger wurden im Sauerstoffplasma anschließend 15 min aktiviert, die Kunststoff-träger 3 min (Kap. 12.4.3).

---

## 12.1.6 Sonstige Chemikalien

Ethanol, technisch	VWR International GmbH
Acetylalkohol	VWR International GmbH
Darocur	VWR International GmbH
Essigester	VWR International GmbH
Diacetonalkohol	VWR International GmbH

## 12.2 Synthesen

### 12.2.1 SiO<sub>2</sub>-Nanoperlen im Batch-Verfahren

Die Silikapartikel wurden nach einer modifizierten Stöber-Reaktion in Anlehnung an die Originalvorschrift von Stöber et al. hergestellt<sup>[120]</sup>.

In einem 5L Doppelmantelreaktor mit Flügelrührer und Rückflusskühler wurde eine Mischung aus 2180 g Ethanol und 210 g Ammoniaklösung (25%) vorgelegt und mit 250 U/min gerührt. Durch einen Thermostaten wurde die Mischung auf eine Temperatur von 55°C geheizt. Nachdem die Temperatur erreicht war wurde die Reaktion durch Zugabe von 80 g Tetraethoxysilan gestartet. Nach etwa 5 min färbte sich die Lösung bläulich, was einen erfolgreichen Reaktionsstart anzeigte. Je nach Partikelgröße wurde die Färbung im Reaktionsverlauf trüber bis zu einer milchig weißen Dispersion. Zur vollständigen Reaktion wurde noch 2 h weitergerührt. Die Perlen nach dieser Rezeptur hatten einen Durchmesser von 75 nm.

Andere Größen konnten durch Variation der Reaktionstemperatur erreicht werden. Tab. 5.1 zeigt eine Zusammenstellung einiger Ansätze.

### 12.2.2 SiO<sub>2</sub>-Mikroperlen im Batch-Verfahren

Die Silikapartikel wurden nach einer modifizierten Stöber-Reaktion in Anlehnung an die Originalvorschrift von Stöber et al. hergestellt<sup>[120]</sup>.

---

In einem 5L Doppelmantelreaktor mit Flügelrührer und Rückflusskühler wurde eine Mischung aus 2180 g Ethanol, 160 g Wasser und 320 g Ammoniaklösung (25 %) vorgelegt und mit 250 U/min gerührt. Durch einen Thermostaten wurde die Mischung auf eine Temperatur von 45°C geheizt. Nachdem die Temperatur erreicht war wurde die Reaktion durch Zugabe von 270 g Tetraethoxysilan gestartet. Nach etwa 5 min färbte sich die Lösung zunächst bläulich und trübte sich dann im Reaktionsverlauf milchig weiß. Dies zeigte eine erfolgreiche Reaktion an. Zur vollständigen Reaktion wurde noch 2 h weitergerührt. Die Perlen nach dieser Rezeptur hatten einen Durchmesser von 380 nm.

Andere Größen konnten durch Variation der Reaktionstemperatur erreicht werden. Tab. 5.1 zeigt eine Zusammenstellung einiger Ansätze.

### 12.2.3 SiO<sub>2</sub>-Perlen im 2-Stufen-Verfahren

Die Silikapartikel wurden nach einer modifizierten Stöber-Reaktion in Anlehnung an die Vorschriften für stufenweises Wachstum von Graf und Van Blaaderen<sup>[167]</sup>, sowie von Spahn<sup>[141]</sup> hergestellt.

In einem 5L Doppelmantelreaktor wurden zunächst im Batch-Verfahren nach Kap. 12.2.1 oder Kap. 12.2.2 Silikaperlen mit einem Durchmesser von 80 % des eigentlichen Zieldurchmessers ( $D_Z$ ) hergestellt. Nach vollständiger Reaktion wurde der tatsächliche Partikeldurchmesser ( $D$ ) im TEM bestimmt. Aus dem Volumenzuwachs der Perlen und der eingesetzten Menge Tetraethoxysilan ( $m_I$ ) kann nach Formel 12.1 die benötigte Menge Tetraethoxysilan ( $m_{II}$ ) berechnet werden, um in einer zweiten Stufe die Zielpartikelgröße zu erreichen. Die Einsatzmenge von Tetraethoxysilan in der ersten Stufe ( $m_I$ ) ist für Nanoperlen 80 g und für Mikroperlen 270 g.

$$m_{II} = m_I \cdot \frac{D_Z^3 - D^3}{D^3} \quad (12.1)$$

Die zweite Dosierstufe Tetraethoxysilan wurde bei gleichbleibenden Reaktionsbedingungen unverdünnt hinzugegeben. Zur vollständigen Reaktion wurde die



Reaktion 2 h gerührt. Typische Zusammensetzungen der Produktdispersionen sind in Tab. 12.1 zusammengefasst.

Tab. 12.1. Produktzusammensetzungen für (a) Nanopartikel und (b) Mikropartikel

Nano			Mikro		
	Masse [g]	Gewichtsanteil [Gew%]		Masse [g]	Gewichtsanteil [Gew%]
Ethanol	2318	91	Ethanol	2646	83
Wasser	134	5	Wasser	319	10
Ammoniak	52	2	Ammoniak	80	2
SiO <sub>2</sub>	45	2	SiO <sub>2</sub>	152	5
Summe	3198		Summe	2549	

#### 12.2.4 Funktionalisierung von Nano-SiO<sub>2</sub>-Perlen

Die Funktionalisierung der Silikaperlen wurde in Anlehnung an die Vorschrift von Philipse et al.<sup>[114]</sup>, sowie der Vorschrift von van Blaaderen<sup>[144]</sup> durchgeführt.

Die Silikaperlen wurden direkt im laufenden Stöberprozess aus Kap. 12.2.3 funktionalisiert. Nach Zugabe der zweiten Dosierstufe von Tetraethoxysilan wurden nach 1 h Reaktionszeit 5 g (2 Gew%) GPS zugegeben.

Zur vollständigen Reaktion wurde die Reaktion 1 h zu Ende geführt.

#### 12.2.5 Funktionalisierung von Mikro-SiO<sub>2</sub>-Perlen

Die Funktionalisierung der Silikaperlen wurde in Anlehnung an die Vorschrift von Philipse et al.<sup>[114]</sup>, sowie der Vorschrift von van Blaaderen<sup>[144]</sup> durchgeführt.

Die Silikaperlen wurden direkt im laufenden Stöberprozess aus Kap. 12.2.3 funktionalisiert. Nach Zugabe der zweiten Dosierstufe von Tetraethoxysilan wurden nach 1 h Reaktionszeit 6,5 g (2 Gew%) Silan zugegeben. APS, falls die Partikel als

---

Kern der Mikrohimbeeren dienen sollen, GPS falls sie Dekor der Makrohimbeeren werden sollten.

Zur vollständigen Reaktion wurde die Reaktion 1 h zu Ende geführt.

### 12.2.6 Trimethylolmelamin-Triether

Die Vorschrift des TMAE ist den Patenten Ref. 175-181 und der Vorschrift von Eckerich<sup>[182]</sup> angelehnt.

In einem 6L-Dreihalskolben mit Flügelrührer, Temperaturfühler und Rückflusskühler wurden 1215 g einer 37 Gew%igen wässrigen Formaldehydlösung (15 Mol) mit 691 g Ethanol (15 Mol) vorgelegt und mit 1N Natronlauge auf einen pH-Wert von 9.5 eingestellt (ca. 25 g). Das Reaktionsgemisch wurde unter kräftigem Rühren mit 200 U/min auf 70°C geheizt. 630 g Melamin (5 Mol) wurden langsam hinzugelöffelt. Es entstand eine klare Lösung. Zur vollständigen Reaktion wurde die Lösung für weitere 30 min gerührt.

Zur Aufarbeitung wurde das Gemisch zunächst bei Raumtemperatur, später im Kühlschrank abgekühlt. Nach 4 h bei 7°C fiel der Triether des Trimethylolmelamins als weißer Niederschlag an und wurde über einen Papierfilter abgenutscht. Das nasse Produkt wurde zunächst zwei Mal mit schwach ammoniakalischem Wasser und anschließend zwei Mal mit Ethanol gewaschen.

Das gewaschen Produkt enthält eine ethanolische Restfeuchte von ca. 50 Gew%. Es wird bei -18 °C gelagert und ist viele Monate lagerstabil.

### 12.2.7 MF-Perlen

Die Vorschrift der MF-Partikelsynthese ist den Patenten Ref. 175-181 und der Vorschrift von Eckerich<sup>[182]</sup> angelehnt.

In einem 6L-Dreihalskolben mit Flügelrührer, Temperaturfühler und Rückflusskühler wurden 4 kg Wasser vorgelegt und auf 80 °C geheizt.

Die Restfeuchtigkeit des Triethers TMAE wurde gravimetrisch ermittelt. 60 g TMAE wurden unter kräftigem Rühren bei 200 U/min portionsweise zugegeben und im Reaktionsansatz gelöst. Durch Zugabe von 10.4 g 2.5N Salzsäure wurde die

---

Reaktion gestartet. Nach ca. 5 min trübte sich die Lösung milchig weiß. Zur vollständigen Reaktion wurde für weitere 30 min gerührt.

Nach abgeschlossener Reaktion wurden die MF-Perlen in der Zentrifuge (Allegra X-12R, Beckmann Coulter GmbH, Krefeld) bei 300 U/min in 2 h sedimentiert und anschließend in Wasser 4 Gew%ig redispergiert. Der Reinigungsschritt wurde noch einmal wiederholt. Die erhaltene Dispersion enthält Perlen mit einer Größe von 2000 nm.

Andere Größen konnten durch Variation der Monomermenge erreicht werden. Tab. 12.2 fasst einige Ansätze zusammen.

*Tab. 12.2. Partikelgröße nach Monomermenge*

TMMA [g]	Partikelgröße [nm]
15	450
25	750
30	1400
40	1750
45	1850
60	2000

### 12.2.8 Mikrohimbeerpartikel

Die Synthese der Mikrohimbeerpartikel ist der Vorschrift nach Ming<sup>[97,138]</sup>, sowie der Vorschrift nach Viel<sup>[96]</sup> angelehnt.

In einem 5L-Doppelmantelreaktor mit Flügelrührer, Rückflusskühler und Stickstoffeinleitung wurden 1200 g einer Dispersion APS-funktionalisierter Mikropartikel (400 nm) vorgelegt. Unter kräftigem Rühren bei 200 U/min wurde die Reaktion auf 80°C geheizt und ein stetiger Stickstoffstrom angelegt. Nachdem der Ammoniak vollständig ausgetrieben war (pH-Test am Rückflusskühler), wurden 1500 g einer auf

---

50 °C temperierten Dispersion GPS-funktionalisierter Nanopartikel (80 nm) zugegeben. Zur vollständigen Reaktion wurde noch 2 h weiter gerührt.

Die Partikeldispersion wurde in der Zentrifuge (Allegra X-12R, Beckmann Coulter GmbH, Krefeld) bei 2300 U/min über 1 h sedimentiert und 4 Gew%ig in Ethanol redispergiert.

### **12.2.9 Makrohimbeerpartikel**

In einem 5L-Doppelmantelreaktor mit Flügelrührer, Rückflusskühler und Stickstoff-einleitung wurden 2000 g einer MF-Partikeldispersion (2000 nm) vorgelegt. Unter kräftigem Rühren bei 200 U/min wurde die Reaktion auf 60°C geheizt und ein stetiger Stickstoffstrom angelegt. Nachdem der Ansatz die Temperatur erreicht hat wurden 900 g einer auf 50 °C temperierten Dispersion GPS-funktionalisierter Mikropartikel (400 nm) zugegeben. Zur vollständigen Reaktion wurde noch 4h weiter gerührt.

Die Partikeldispersion wurde in der Zentrifuge (Allegra X-12R, Beckmann Coulter GmbH, Krefeld) bei 1500 U/min über 30 min sedimentiert und 4 Gew%ig in Ethanol redispergiert.

### **12.2.10 MF-Kernwachstum an Makrohimbeerpartikeln**

In einem 6L-Dreihalskolben mit Flügelrührer, Temperaturfühler und Rückflusskühler wurden 4 kg einer 4 Gew%igen Makrohimbeerpartikeldispersion vorgelegt und auf 80°C geheizt. Die Restfeuchtigkeit des Triethers TMMAE wurde gravimetrisch ermittelt. Unter stetigem Rühren mit 150 U/min wurden portionsweise 60 g TMMAE zugegeben und im Reaktionsansatz gelöst. Durch Zugabe von 10.4 g 2.5N Salzsäure wurde die Reaktion gestartet. Nach 1h war die Reaktion vollständig.

Nach abgeschlossener Reaktion wurden die MF-Perlen in der Zentrifuge (Allegra X-12R, Beckmann Coulter GmbH, Krefeld) bei 500 U/min in 2 h sedimentiert und anschließend in Wasser 5 Gew%ig redispergiert. Der Reinigungsschritt wurde noch einmal wiederholt. Das Wachstum der Partikel beträgt ca. 100 nm im Durchmesser.

---

### 12.2.11 Silikahülle für MF-Perlen

750 g einer 4 Gew%igen wässrigen MF-Perlendispersion wurden an der Zentrifuge (Allegra X-12R, Beckmann Coulter GmbH, Krefeld) bei 500 U/min in 2h sedimentiert und anschließend in Ethanol 2%ig redispergiert.

In einem 5L-Doppelmantelreaktor mit Flügelrührer und Rückflusskühler wurde die Dispersion vorgelegt und auf 50°C geheizt. Mit der Dichte von MF ( $\rho_{MF} = 1.51 \text{ g/mL}$ )<sup>[184]</sup>, der Dichte von Silika ( $\rho_{SiO_2} = 1.8 \text{ g/mL}$ )<sup>[184]</sup>, den Molmassen von Silika ( $M_{SiO_2} = 60.1 \text{ g/mol}$ ) und TEOS ( $M_{TEOS} = 208.32 \text{ g/mol}$ ), sowie der Masse der eingesetzten MF-Partikel ( $m_{MF} = 30 \text{ g}$ ) wurde nach Formel 12.2 die einzusetzende TEOS-Menge ( $m_{TEOS}$ ) berechnet.

$$m_{TEOS} = m_{MF} \cdot \frac{\rho_{SiO_2}}{\rho_{MF}} \cdot \frac{(D+2\delta)^3}{D^3} \cdot \frac{M_{TEOS}}{M_{SiO_2}} \quad (12.2)$$

Für einen MF-Partikeldurchmesser (D) von 2000 nm und einer Zielschalendicke von  $\delta = 50 \text{ nm}$  ergibt sich eine TEOS-Zudosierung von 145 g. Nach der Zugabe wird die Dispersion für 2h gerührt.

### 12.2.12 Silikahülle für Makrohimbeerpartikel

750 g einer 4 Gew%igen wässrigen Makrohimbeerpartikeldispersion wurden an der Zentrifuge (Allegra X-12R, Beckmann Coulter GmbH, Krefeld) bei 300 U/min in 2h sedimentiert und anschließend in Ethanol 2%ig redispergiert.

In einem 5L-Doppelmantelreaktor mit Flügelrührer und Rückflusskühler wurde die Dispersion vorgelegt und auf 50°C geheizt. Mit der durchschnittlichen Dichte der Himbeerpartikel ( $\rho_{Him} = 1.6 \text{ g/mL}$ ), der Dichte von Silika ( $\rho_{SiO_2} = 1.8 \text{ g/mL}$ )<sup>[184]</sup>, den Molmassen von Silika ( $M_{SiO_2} = 60.1 \text{ g/mol}$ ) und TEOS ( $M_{TEOS} = 208.32 \text{ g/mol}$ ), sowie der Masse der eingesetzten Makrohimbeerpartikel ( $m_{Him} = 30 \text{ g}$ ) wurde nach Formel 12.2 die einzusetzende TEOS-Menge ( $m_{TEOS}$ ) berechnet.

$$m_{TEOS} = m_{Him} \cdot \frac{\rho_{SiO_2}}{\rho_{Him}} \cdot \frac{(D+2\delta)^3}{D^3} \cdot \frac{M_{TEOS}}{M_{SiO_2}} \quad (12.2)$$

Für einen Himbeerpartikeldurchmesser (D) von 3000 nm und einer Zielschalendicke von  $\delta = 50$  nm ergibt sich eine TEOS-Zudosierung von 129 g. Nach der Zugabe wird die Dispersion für 2h gerührt.

## 12.3 Schichten

Als Träger für alle Beschichtungsverfahren dienten sowohl Glasobjetträger, als auch Träger aus Polycarbonat und Polystyrol. Alle Träger wurden nach Kap. 12.1.5 gereinigt und aktiviert und dann unmittelbar beschichtet.

### 12.3.1 Rakelschichten

2 mL einer 5.5%igen Partikeldispersion wurden auf einen Träger mit 20 cm<sup>2</sup> Fläche aufgetragen und mit einer Rakel vom Typ R.D.S. Webster, RDS26 abgestrichen. Der beschichtete Träger wurde bei Raumtemperatur unter einer Glocke getrocknet. Dies sollte Zugluft vermeiden.

### 12.3.2 Vertikaltrocknung

Die Beschichtung nach dem Vertikaltrocknungsverfahren wurde in Anlehnung an Vorschriften von Colvin et al.<sup>[185,186]</sup> durchgeführt.

In einem 30 mL Becherglas (hohe Bauform) wurden 25 mL einer 10 Gew%igen wässrigen Himbeerpartikeldispersion vorgelegt. Der gereinigte Träger wurde senkrecht eingetaucht und mit zwei Büroklammern fixiert (Abb. 6.21). In einem Trockenschrank (Typ UTR 5022, Heraeus GmbH) wurde die Dispersion auf 45 °C temperiert. Durch Überleiten eines schwachen Stickstoffstroms wurde die Dispersion innerhalb von 4-5 Tagen eingetrocknet. Mit Absinken des Meniskus im Becherglas schied sich eine Partikelschicht auf dem Träger ab. Anfangs dünn, mit sinkendem Meniskus und wachsender Konzentration immer dicker.

---

### 12.3.3 Tauchbeschichtung

Die Tauchbeschichtung ist eine modifizierte Form der Vertikaltrocknung in Kap 12.3.2.

In einem 100 ml Becherglas (hohe Bauform) wurden 80 mL einer 10 Gew%igen wässrigen Himbeerpartikeldispersion vorgelegt. Der gereinigte Träger wurde mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/s eingetaucht und mit gleicher Geschwindigkeit herausgezogen. Der Flüssigkeitsfilm wurde bei senkrechtem Träger bei Raumtemperatur getrocknet, anschließend wurde der Vorgang einhundert Mal wiederholt. Es wurde darauf geachtet bei unbewegter Umgebungsluft zu arbeiten, um eine gleichmäßige Trocknung zu gewährleisten.

### 12.3.4 Spincoating

Zur Herstellung der Schleuderschichten wurde ein Spincoater vom Typ Spin 150 der Firma Polos verwendet.

Alle Schichten wurden nach dem Spin-Off-Verfahren hergestellt. Der gereinigte Träger wurde auf der Rotationsscheibe des Spincoaters positioniert und durch ein Vakuum fixiert. Ein großer Überschuss Partikeldispersion wurde auf den Träger gebracht und die Apparatur geschlossen. Nach einem vorgegebenen Programm wurde die überschüssige Dispersion herunterschleudert.

*Abb. 12.1.  
Spincoater vom Typ Spin 150  
der Firma Polos*





#### 12.3.4.1 Pulverschichten

Der gereinigte Träger wurde auf der Rotationsscheibe des Spincoaters positioniert und durch ein Vakuum fixiert. 2 mL einer Partikeldispersion mit einer Konzentration von 0.1 – 10 Gew% wurden auf den Träger gebracht.

Die Rotationsgeschwindigkeit wurde auf 2000 U/min beschleunigt und 2 min gehalten.

Der beschichtete Träger wurde anschließend im Umlufttrockenschrank bei 30 °C über 3 h vollständig getrocknet.

#### 12.3.4.2 ebenmäßige Polymercompounds

400 g einer 4 Gew%igen wässrigen Makrohimbeerpartikeldispersion wurden an der Zentrifuge bei 1500 U/min über 1 h sedimentiert, dekantiert und in 64 g Ethanol redispergiert. Zum vollständigen Lösemittelaustausch wurde die Dispersion nochmals an der Zentrifuge bei 1500 U/min über 1 h sedimentiert, dekantiert und in 64 g Ethanol redispergiert.

Die erhaltene Dispersion wurde in einem 100 mL Rundkolben vorgelegt und 7.9 g SR454, 0.9 g MPTTS, 4,3 g Diacetonalkohol und 250mL Darocur zugegeben. Bei 50 °C und 100 mbar wurde am Rotationsverdampfer der Ethanol entfernt. Die Zusammensetzung der Monomerdispersion ist in Tab. 12.3 zusammengestellt.

*Tab. 12.3. Zusammensetzung der Monomerdispersion*

	Masse [g]	Gewichtsanteil [Gew%]
SR454	7.9	26
MPTTS	0.9	3
Diacetonalkohol	4.3	15
Himbeerpartikel	16	55
Darocur	0.25	1
Summe	29.35	

---

Der gereinigte Träger wurde auf der Rotationsscheibe des Spincoaters positioniert und durch ein Vakuum fixiert. 2 mL der 55 Gew%igen Himbeerpartikeldispersion in Monomer wurden auf den Träger gebracht.

In einer ersten Schleuderstufe wurde die Rotationsgeschwindigkeit auf 1000 U/min beschleunigt und für 60 s gehalten. Anschließend auf 2000 U/min weiterbeschleunigt und weitere 60 s geschleudert. Der Spincoater wurde gebremst und der Träger entnommen.

Der beschichtete Träger wurde im Umlufttrockenschrank bei 30 °C über 3 h vollständig getrocknet.

#### 12.3.4.3 zerklüftete Polymercompounds

400 g einer 4 Gew%igen wässrigen Makrohimbeerpartikeldispersion wurden an der Zentrifuge bei 1500 U/min über 1 h sedimentiert, dekantiert und in 64 g Ethanol redispergiert. Zum vollständigen Lösemittelaustausch wurde die Dispersion nochmals an der Zentrifuge bei 1500 U/min über 1 h sedimentiert, dekantiert und in 64 g Ethanol redispergiert.

Die erhaltene Dispersion wurde in einem 100 mL Rundkolben vorgelegt und 5.5 g SR454, 0.6 g MPTTS, 3.8 g Diacetonalkohol und 250mL Darocur zugegeben. Bei 50 °C und 100 mbar wurde am Rotationsverdampfer der Ethanol entfernt. Die Zusammensetzung der Monomerdispersion ist in Tab. 12.4 zusammengestellt.

*Tab. 12.4. Zusammensetzung der Monomerdispersion*

	Masse [g]	Gewichtsanteil [Gew%]
SR454	5.5	21
MPTTS	0.6	2
Diacetonalkohol	3.8	15
Himbeerpartikel	16	61
Darocur	0.25	1
Summe	26.15	

---

Der gereinigte Träger wurde auf der Rotationsscheibe des Spincoaters positioniert und durch ein Vakuum fixiert. 2 mL der 60 Gew%igen Himbeerpartikeldispersion in Monomer wurden auf den Träger gebracht.

In einer ersten Schleuderstufe wurde die Rotationsgeschwindigkeit auf 1000 U/min beschleunigt und für 60 s gehalten. Anschließend auf 2000 U/min weiterbeschleunigt und weitere 60 s geschleudert. Der Spincoater wurde gebremst und der Träger entnommen.

Der beschichtete Träger wurde im Umlufttrockenschrank bei 30 °C über 3 h vollständig getrocknet.

### 12.3.5 UV-Polymerisation von Monomerschichten

Zur UV-Polymerisation der Monomerschicht wurde der Träger in eine hochwandige Metallwanne mit Trockeneis in die UV-Kammer (UVA-CUBE 2000 der Firma Hoenle) gebracht. Nach 15 min bei Raumtemperatur hat sich eine Schutzgasatmosphäre gebildet. Die UV-Lampe wird angeschaltet.

Bei einer Wellenlänge von 250 nm und einer Leistung von 2000 W wird die Polymerisation in 2 min durchgeführt.

### 12.3.6 Extrusion

Die Extrusionen wurden in einem Laborextruder micro 5 der Firma DSM Xplore durchgeführt. Als Polymer wurde SAN Luran 385 N verwendet.

*Abb. 12.1.*  
*Laborextruder*  
*Micro 5 der Firma DSM Xplore*



---

#### **12.3.6.1 Extrusion von Silikaperlen**

Die ethanolische Partikeldispersion wurde zunächst am Rotationsverdampfer bei 50 °C und 150 mbar getrocknet.

2.5 g SAN-Pulver wurden in den auf 180 °C vorgeheizten Laborextruder gefüllt und aufgeschmolzen. Über die Zudosierung wurden portionsweise 7.5 g der getrockneten Partikel zugegeben. Zur homogenen Durchmischung wurde das Polymer 10 min unter Rückführung extrudiert.

Über die Zudosierung wurde das Polymergranulat eingefüllt und aufgeschmolzen. Anschließend wurden die Silikaperlen zugegeben und einkompoundiert.

Über eine angeschlossene Spritzgussereinheit konnten Formkörper erzeugt werden.

#### **12.3.6.2 Extrusion von stabilisierten Makrohimbeerpartikeln**

Die ethanolische Partikeldispersion wurde zunächst am Rotationsverdampfer bei 50 °C und 150 mbar getrocknet.

5 g SAN-Pulver wurden in den auf 180 °C vorgeheizten Laborextruder gefüllt und aufgeschmolzen. Über die Zudosierung wurden portionsweise 0.5 g der getrockneten Partikel zugegeben. Zur homogenen Durchmischung wurde das Polymer 10 min unter Rückführung extrudiert.

Über die Zudosierung wurde das Polymergranulat eingefüllt und aufgeschmolzen. Anschließend wurden die Himbeerpartikel zugegeben und einkompoundiert.

Über eine angeschlossene Spritzgussereinheit konnten Formkörper erzeugt werden.

---

## 12.4 Oberflächenbehandlungen

### 12.4.1 Plasmabehandlungen

Die Plasmabehandlungen wurden in einer Plasmakammer vom Typ Pico der Firma Diener-Electronics durchgeführt. Das Gerät wurde bei einem Druck von ca. 0.1 mbar, einem Sauerstoffstrom von 160 sccm und einer Leistung von 200 W betrieben. Ein Timer steuerte die sekundengenaue Abschaltung.

Der zu behandelnde Träger wurde horizontal in die Plasmakammer gebracht und diese evakuiert. Nachdem ein Druck von ca. 0.1 mbar erreicht war, wurde ein Sauerstoffstrom von 160 sccm angelegt und die Kammer 10 min gespült.

Das Plasma wird durch das Aktivieren des Mikrowellenfeldes gestartet. Nach der Behandlung wird der Träger entnommen und direkt weiterverarbeitet.

Polymerflächen zum Plasmaätzen werden, sofern nichts anderes beschrieben, 10 min behandelt, Flächen deren Oberfläche lediglich aktiviert werden soll 1 min.

### 12.4.2 CVD-Hydrophobierung

Der beschichtete Träger wurde 3 min im Sauerstoffplasma nach Ref. 12.4.1 aktiviert und hydrophiliert. In eine Vakuumkammer (Glasexsikkator) wurde ein Rollrandgläschen gestellt und 1 Tr. 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltrichlorsilan (PFOS) eingefüllt. Der Träger wurde ebenfalls in die Vakuumkammer gestellt und diese für 20 min evakuiert. Der Beschichtungsprozess wurde über 16 h fortgeführt. Das Silan reagiert dabei aus der Gasphase auf die Oberfläche. Nach Abschluss der Beschichtung wurde das Rollrandgläschen aus der Kammer entfernt und wieder für 20 min evakuiert.

Die resultierenden Oberflächen waren hydrophob.

---

## **12.5 Analysen**

### **12.5.1 Ultraschalluntersuchungen**

Zur Untersuchung der Partikelstabilität in Dispersion wurden 80 mL einer 4 Gew%igen Himbeerpartikeldispersion im Ultraschall behandelt. Verwendet wurde eine eingetauchte Ultraschalllanze vom Typ Branson Sonifier II 450 Digi mit einer Leistung von 400 W.

Typischerweise wurde 15 min mit Ultraschall beschallt.

### **12.5.2 Test auf Selbstreinigung**

Zum Test der selbstreinigenden Eigenschaften wurden die ultrahydrophob ausgestatteten Oberflächen mit Industrieruß (Norit SA Super) verschmutzt und mit einer Dosierpumpe bei 1 mL/min tropfenweise betropft.

### **12.5.3 Abrieb im Wasserstrahl**

Der beschichtete Träger wurde zum Test der Partikelhaftung mit einem kräftigen Wasserstrahl aus einer Spritzflasche abgespült.

### **12.5.4 Abrieb mit Haushaltsschwamm**

Als Test auf Abriebfestigkeit wurde ein einfacher Testaufbau gewählt. Ein Schwamm mit einer Fläche von 1 cm<sup>2</sup> wurde mit einem definierten Gewicht von 10 g belastet und auf die Oberfläche gedrückt. Diese wurde mit einer Geschwindigkeit von 1 cm/s unter dem Schwamm horizontal verschoben.

---

## **12.6 Charakterisierung/ Messmethoden**

### **12.6.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)**

Die transelektromenmikroskopischen Aufnahmen wurden an einem TEM vom Typ EM 10 der Firma Carl-Zeiss mit einer Beschleunigungsspannung von 80 kV durchgeführt. Zur Bildgebung wurde eine 2k-Digitalkamera vom Typ Slow-Scan der Firma TRS eingesetzt.

#### **12.6.1.1 Präparation beschichteter TEM-Netze**

Eine 4 Gew%ige Lösung Nitrocellulose wurde mit Essigester im Verhältnis 1:3 verdünnt. In eine Kristallisierschale wurde Wasser gefüllt und ein Tropfen der Nitrocellulose-Lösung aus niedriger Höhe auf die Wasseroberfläche getropft. Das Lösemittel verdampfte und die Nitrocellulose bildete einen dünnen Film auf der Wasseroberfläche.

Kupfernetze (Fa. Plano) mit einem Durchmesser von 3.05 mm und einer Maschenweite von 200 µm wurden auf glatte Flächen des Films gelegt und mit einer Pinzette vorsichtig angedrückt. Ein Filterpapier wurde auf den Film gelegt. Beim Herausheben des Filterpapiers blieb der Film daran haften. Das Filterpapier wurde bei Raumtemperatur über 4 h getrocknet. Anschließend wurden die nun beschichteten Kupfernetze mit einer Pinzette vom Filterpapier gehoben. Es wurde darauf geachtet die beschichtete Seite zu erinnern.

#### **12.6.1.2 Niederschläge von Partikeln**

Partikel aus Dispersion wurden als Niederschläge im TEM betrachtet. Die wässrige oder ethanolische Partikeldispersion wurde mit Wasser zunächst auf 0.01 Gew% verdünnt. Zur Untersuchung wurde ein Tropfen der Dispersion auf einem nach Ref. 12.6.1.1 mit Nitrocellulose beschichtetes Kupfernetz getropft und bei Raumtemperatur getrocknet.

---

#### **12.6.1.3 Ultradünnschnitte von Extrudaten**

Die Proben wurden am Ultramikrotom Ultracut UTC (Fa. Laica) mit einem Diamantmesser geschnitten (70-100nm). Die Arbeitstemperatur betrug -60°C (Kühlung mit flüssigem Stickstoff). Als Abschwimmflüssigkeit wurde ein DMSO-Wasser Gemisch (60:40) verwendet. Die so erhaltenen Schnitte wurden auf unbeschichteten Kupfernetzchen (Fa. Plano) abgelegt.

#### **12.6.1.4 Einbetten von Partikeln**

Um Ultradünnschnitte von Partikeln anzufertigen wurden diese zunächst in ein Epoxidharz (UHU endfest) eingerührt und über 16 h ausgehärtet. Die Dünnschnitte konnten dann analog den Extrudatsträngen angefertigt werden (Ref. 12.6.1.4).

#### **12.6.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Die Proben wurden zur Betrachtung zunächst mit Gold besputtert. Routine-Aufnahmen wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop SM-300 der Fa. Topcon durchgeführt. Hochauflösende Aufnahmen wurden am Materialwissenschaftlichen Institut der Technischen Universität Darmstadt an einem SEM vom Typ XL30 FEG der Firma Philips durchgeführt.



---

### 12.6.3 Kontaktwinkelmessungen

Die Kontaktwinkelmessungen wurden an einem Gerät des Typs DSA 100 (Abb. 12.3) der Firma Krüss mit automatischer Einzeldosiereinheit durchgeführt. Zur Messung wurde ein Tropfen von 10  $\mu\text{L}$  auf die Oberfläche gebracht und innerhalb einer Sekunde gemessen. Über eine Kamera und eine angeschlossene Software wurde ein Bild des Tropfens digitalisiert. Eine Software übernahm die Detektion der Tropfenkontur und die Berechnung des Kontaktwinkels nach der Sessile-Drop-Methode.

*Abb. 12.3.  
Kontaktwinkelmesser  
DSA 100 der Firma Krüss*



---

## 12.6.4 Fotografie

### 12.6.4.1 Standard-Aufnahmen

Die Fotografien wurden mit einer digitalen Spiegelreflexkamera Nikon D7000 und einem Objektiv Nikkor 18-200 VR II und Stativ gemacht. Bei einem festen ISO-Wert von 400 wurden Blende und Belichtungszeit angepasst.

### 12.6.4.2 Hochgeschwindigkeitsaufnahmen

Erste Schnellaufnahmen wurden mit der Schnellkamera Casio EX-FC 100 bei 420 Bilder pro Sekunde aufgenommen.

Die Hochgeschwindigkeitsaufnahmen wurden mit einer Kamera vom Typ Fastcam-APX RS model 250k der Firma Photron mit 1000 Bildern pro Sekunde aufgenommen.

## 12.6.5 Gaschromatografie

In dieser Arbeit wurde die GC zur Bestimmung der Kinetik der Silankopplung an einem Modellsystem eingesetzt. Verwendet wurde ein Gaschromatograph der Firma ThermoFinnigan vom Typ TraceGC mit angeschlossenem FID AS2000. Als Säule diente eine 60 m lange Kapillare mit RTX-5 (Polydimethylsiloxan mit 5 Gew.-% Phenylsiloxan) als stationärer Phase. Das Trägergas war Helium.

*Abb. 12.4.  
GC TraceGC der  
Firma ThermoFinnigan*



---

## 13 Literaturverzeichnis

- 1 M. Wang, N. Raghunathan, B. Ziaie  
*Langmuir* **23** (2007) 2300
- 2 Z. Cermann, A. Stosch, W. Barthlott  
*Biologie Unserer Zeit* **34** (2004) 290
- 3 W. Barthlott, C. Neinhuis  
*Planta* **202** (1997) 1
- 4 C. Neinhuis, W. Barthlott  
*Annals of Botany* **79** (1997) 667
- 5 D. Zahner, J. Abagat, F. Svec, J. Frechet, P. Levkin  
*Adv. Mater.* **23** (2011) 3030
- 6 Y. Li, F. Liu, J. Sun  
*Chem. Commun.* (2009) 2930
- 7 N. Zhao, L. Wenig, X. Zhang, Q. Xie, X. Zhang, J. Xu  
*Chem. Phys. Chem.* **7** (2006) 824
- 8 L. Jiang, Y. Zhao, J. Zhai  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 4338
- 9 X. Li, Z. Cao, F. Liu, Z. Zhang, H. Dang  
*Chem. Lett.* **35** (2006) 94
- 10 N. Zhao, Q. Xie, X. Kuang, S. Wang, Y. Li, X. Lu, S. Tan, J. Shen, X. Zhang, Y. Zhang, J. Xu, C. Han  
*Adv. Funct. Mater.* **17** (2007) 2739
- 11 M. Im, H. Im, J-H. Lee, J-B. Yoon, Y-K. Choi  
*Soft Matter* **6** (2010) 1401
- 12 J. Zimmermann, F. Reifler, G. Fortunato, L-C Gerhardt, S. Seeger  
*Adv. Funct. Mater.* **18** (2008) 3662
- 13 M. Sun, C. Luo, L. Xu, H. Ji, Q. Ouyang, D. Yu, Y. Chen  
*Langmuir* **21** (2005) 8978
- 14 T. Sun, L. Feng, X. Gao, A. Jiang  
*Acc. Chem. Res.* **38** (2005) 644
- 15 V. Jokinen, L. Sainiemi, S. Franssila  
*Adv. Mater.* **20** (2008) 3453
- 16 T. Ishizaki, Y. Masuda, M. Sakamoto  
*Langmuir* **27** (2011) 4780

- 
- 17 D. Wu, S-Z. Wu, Q-D. Chen, Y-L. Zhang, J. Yao, L-G. Niu, J-N. Wang, L. Jiang, H-B. Sun  
*Adv. Mater.* **23** (2011) 545
  - 18 J. Han, X. Xu, K. Cho  
*Langmuir* **21** (2005) 6662
  - 19 T. Ishizaki, M. Sakamoto  
*Am. Chem. Soc.* **27** (2011) 2375
  - 20 K. Uchida, N. Izumi, S. Sukata, Y. Kojima, S. Nakamura, M. Irie  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 6470
  - 21 R. Fürstner, W. Barthlott  
*CXIII* **21** (2005) 956
  - 22 K. Wier, T. McCarthy  
*Langmuir* **22** (2006) 2433
  - 23 L. Gao, T. McCarthy  
*Langmuir* **22** (2006) 6234
  - 24 L. Gao, T. McCarthy  
*Langmuir* **22** (2006) 2966
  - 25 B. Krasovitski, A. Marmur  
*Langmuir* **21** (2005) 3881
  - 26 G. McHale, N. Shirtcliffe, M. Newton  
*Langmuir* **20** (2004) 10146
  - 27 Kunststoff Institut Lüdenscheid
  - 28 R. Wenzel  
*Ind. Eng. Chem* **28** (1936) 988
  - 29 A. Cassie, S. Baxter  
*Trans. Faraday Soc.* **40** (1944) 546
  - 30 Fotograf: Michael Gasperl  
(2012)
  - 31 G. Alberti, A. DeSimone  
*Proc. R. Soc. A* **461** (2010) 79
  - 32 K. Kolind, D. Bennetsen, A. Arpanaie, M. Duch, J. Lovmand, F. Besenbacher, P. Kingshott, M. Foss  
*Adv. Eng. Mater.* **13** (2011) 516
  - 33 J. Wu, M. Zhang, X. Wang, S. Li, W. Wen  
*Langmuir* **27** (2011) 5705

- 
- 34 O. Marte, M. Hochstrasser  
*Melliand Textilberichte* **86** (2005) 746
  - 35 Z. Guo, W. Liu, B-L Su  
*J. Coll. Inter. Sci.* **353** (2011) 335
  - 36 Z. Yoshimitsu, A. Nakayama, T. Watanabe, K. Hashimoto  
*Langmuir* **18** (2002) 5818
  - 37 P. Roach, N. Shirtcliffe, M. Newton  
*Soft Matter* **4** (2007) 224
  - 38 J. Bico, C. Marzolin, D. Quéré  
*Europhys. Lett.* **47** (1999) 220
  - 39 D. Öner, T. McCarthy  
*Langmuir* **16** (2000) 7777
  - 40 N. Patankar  
*Langmuir* **20** (2004) 7097
  - 41 B. He, N. Patankar, J. Lee  
*Langmuir* **19** (2003) 4999
  - 42 J. Jopp, H. Gröll, R. Yerushalami-Rozen  
*Langmuir* **20** (2004) 10015
  - 43 J. Krumpfer, P. Bian, P. Zheng, L. Gao, T. McCarthy  
*Langmuir* **27** (2011) 2166
  - 44 J. Krumpfer, T. McCarthy  
*Faraday Discuss.* **146** (2010) 103
  - 45 M. Worgull, M. Hecke, T. Mappes, B. Matthis, G. Tosello, T. Metz, J. Gavillet, P. Koltay, H. Hansen  
*Microsyst. Tech.* **15** (2009) 1327
  - 46 N. Patankar  
*Langmuir* **20** (2004) 8209
  - 47 J-Y. Shiu, C-W. Kuo, P. Chen, C-Y. Mou  
*Chem. Mater.* **16** (2004) 561
  - 48 L. Feng, Y. Song, J. Zhai, B. Liu, J. Xu, L. Jiang, D. Zhu  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 800
  - 49 C-H. Choi, C-J. Kim  
*Nanotechnology* **19** (2006) 5326
  - 50 L. Qu, R. Vaia, L. Dai  
*ACS Nano* **5** (2011) 994

- 
- 51 N. Shirtcliffe, S. Aqil, C. Evans, G. McHale, M. Newton, C. Perry, P. Roach  
*J. Micromech. Microeng.* **14** (2004) 1384"
  - 52 G. McHale, D. Herbertson, S. Elliott, N. Shirtcliffe, M. Newton  
*Langmuir* **23** (2007) 919
  - 53 C. Henoch, T. Krupenkin, P. Kolodner, J. Taylor, M. Hodes, A. Lyons, C. Peguero, K. Breuer  
*3rd AIAA Flow Control Conference* (2006) 3192"
  - 54 C. Journet, S. Moulinet, C. Ybert, S. Purcell, L. Bocquet  
*Europhys. Lett* **71** (2005) 104
  - 55 W. Kuan  
*Nanotechnology* **20** (2009) 35605
  - 56 G. Artus, S. Jung, J. Zimmermann, H-P. Gautschi, K. Marquardt, S. Seeger  
*Adv. Mater.* **18** (2006) 2758
  - 57 R. Asmatulu, M. Ceylan, N. Nuraje  
*Langmuir* **27** (2010) 504
  - 58 L. Gao, T. McCarthy  
*J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 9052
  - 59 H. Yoon, J. Park, G. Kim  
*Macromol. Rapid Commun.* **31** (2010) 1435
  - 60 L. Zhu, Y. Feng, X. Ye, Z. Zhou  
*Sensors and Actuators A* **130** (2006) 595
  - 61 J-M. Lim, G-R. Yi, J. Moon, C-J. Heo, S-M. Yang  
*Langmuir* **23** (2007) 7981
  - 62 A. Thongphud, B. Paosawatyanong, P. Visal-Athaphand, P. Supaphol  
*Adv. Mater. Res.* **55** (2008) 625
  - 63 K. Khedir, G. Kannarpady, H. Ishihara, J. Wu, C. Ryerson, A. Biris  
*Langmuir* **27** (2011) 4661
  - 64 Y. Joung, C. Buie  
*Langmuir* **27** (2011) 4156
  - 65 J. Youngblood, T. McCarthy  
*Macromolecules* **32** (1999) 6800
  - 66 W. Han, D. Wu, W. Ming, H. Niemantsverdriet, P. Thüne  
*Langmuir* **22** (2006) 7956
  - 67 L. Gao, T. McCarthy  
*Langmuir* **22** (2006) 5998

- 
- 68 J. Zhang, J. Li, Y. Han  
*Macromol. Rapid. Comm.* **25** (2004) 1105
  - 69 I. Rentschler  
*Planta* **96** (1971) 119
  - 70 S. Gaur, G. Vergason  
*Society of Vacuum Coaters, 43rd Annual Technical Conference Proceedings*  
(2000)
  - 71 B. Bhushan, Y. Jung, A. Niemietz, K. Koch  
*Langmuir* **25** (2009) 1659
  - 72 B. Bhushan, K. Koch, Y. Jung  
*Soft Matter* **4** (2008) 1799
  - 73 Y. Jung, B. Bhushan  
*Langmuir* **25** (2009) 14165
  - 74 Y. Li, X. Huang, S. Heo, C. Li, Y. Choi, W. Cai, S. Cho  
*Langmuir* **23** (2007) 2169
  - 75 Y. Lee, S-H. Park, K-B. Kim, J-K. Lee  
*Adv. Mater.* **19** (2007) 2330
  - 76 X. Liu, C. Luo  
*J. Micromech. Microeng.* **20** (2010) 025029
  - 77 C. Lee, C-J. Kim  
*Langmuir* **27** (2011) 4243
  - 78 H. Jeong, R. Kwak, A.Khademhosseini, K. Suh  
*Nanoscale* **1** (2009) 331
  - 79 H. Jeong, R. Kwak, J. Kim, K. Suh  
*small* **4** (2008) 1913
  - 80 J. Wang, X. Yang  
*Langmuir* **24** (2008) 3358
  - 81 T. Baloniak  
*Diplomarbeit*, Bochum (2007)
  - 82 S. Chen  
*CCIII* **180** (1996) 237
  - 83 C. Min, Y. Bo, Z. Shuxue, W. Limin  
*Front. Chem. China* **3** (2006) 340
  - 84 S. Gu, T. Kondo, M. Konno  
*J. Coll. Inter. Sci.* **272** (2003) 314



- 
- 85 K-Y. Yeh, K-H. Cho, Li-Jen Chen  
*Langmuir* **25** (2009) 14187
  - 86 G. Li, X. Yang, J. Wang  
*Coll. Surf. A* **322** (2008) 192
  - 87 X. Liu, X. Du, J. He  
*Chem. Phys. Chem.* **9** (2008) 305
  - 88 X. Liu, J. He  
*J. Coll. Inter. Sci.* **314** (2007) 341
  - 89 X-T. Zhang, O. Sato, M. Taguchi, Y. Einaga, T. Murakami, A. Fujishima  
*Chem. Mater.* **17** (2005) 696
  - 90 M. D'Acuni, L. Mammen, M. Singh, X. Deng, M. Roth, G. Auernhammer, H-J. Butt, D. Vollmer  
*Faraday Discuss.* **146** (2009) 35
  - 91 W. Choi, H. Koo, W. Huck  
*J. Mater. Chem.* **17** (2007) 4946
  - 92 N. Pureskiy, L. Ionov  
*Langmuir* **27** (2011) 3006
  - 93 M. Fleming, T. Mandal, D. Walt  
*Chem. Mater.* **13** (2001) 2210
  - 94 G. Li, Y. Song, X. Yang, W. Huang  
*J. Appl. Polym. Sci* (2006) 1350
  - 95 J. Wang, X. Yang  
*Coll. Polym. Sci.* **286** (2007) 283
  - 96 B. Viel  
*Dissertation, Darmsatdt* (2007)"
  - 97 W. Ming, D. Wu, R. van Benthem, G. de With  
*Nano Lett.* **5** (2005) 2298
  - 98 H-J. Tsai, Y-L. Lee  
*Langmuir* **23** (2007) 12687
  - 99 D. Richard, D. Quéré  
*Europhys. Lett.* **50** (2000) 769
  - 100 B. Mognetti, H. Kusumaatmaja, J. Yeomans  
*Faraday Discuss.* **146** (2009) 153
  - 101 Blackwell  
Patent EP0529189 (1993)

- 
- 102 W. Michel  
*GAK* **2** (2007) 98
- 103 Database Icare, Université Lille (2012)
- 104 O. Flörke  
*Ullmann's Encyclopedia* (2007)
- 105 H. Schmidt  
*Chemie in unserer Zeit* **3** (2001) 176
- 106 C. Özmetin, J. Schlomach, M. Kind  
*Chemie Ingenieur Technik* **67** (2004) 1832
- 107 C.Lee, G. Kim, S. Hyun  
*J. Mater. Sci.* **37** (2002) 2237
- 108 A. Pierre, G. Pajonk  
*Chem. Rev.* **102** (2002) 4243
- 109 L. Hench, J. West  
*Chem. Rev* **90** (1990) 33
- 110 B. Arkles  
*Silicon Esters* (1997)
- 111 B. Arkles  
*MRS Bulletin* **5** (2001) 402
- 112 H. Miguez, C. Lopez, F. Meseguer, A. Blanco, L. Vazquez, R. Mayoral, M. Ocana, V. Fornes, A. Mifsud  
*Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 1148
- 113 Blanchard  
*Eur. J. Inorg. Chem.* **1998** (1998) 1115
- 114 A. Philipse, A. Vrij  
*J. Coll. Inter. Sci.* **128** (1989) 121
- 115 S. Kutschera  
*Dissertation, Darmsatdt* (2012)"
- 116 W. Klemperer, S. Ramamurthi  
"Better Ceramics Through Chemistry III", Materials Research Society, Pittsburgh (1988)
- 117 W. Klemperer, S. Ramamurthi  
*J. Non-Cryst. Solids* **121** (1990) 16
- 118 H. Jin, M. Kettunen, A. Laiho, H. Pynnönen, J. Paltakari, A. Marmur, O. Ikkala, H. Ras  
*Langmuir* **27** (2011) 1930

- 
- 119 G. Schell  
*Dissertation* (2010)"
- 120 W. Stöber, A. Fink  
*J. Coll. Inter. Sci.* **26** (1968) 62
- 121 V. La Mer, R. Dinegar  
*J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 4847
- 122 E. Zaiser, V. La Mer  
*J. Coll. Sci.* **3** (1948) 571
- 123 T. Matsoukas, E. Gulari  
*J. Coll. Inter. Sci.* **124** (1988) 252
- 124 T. Matsoukas, E. Gulari  
*J. Coll. Inter. Sci.* **132** (1989) 13
- 125 J. Overbeek  
*Adv. Coll. Inter. Sci* **15** (1982) 251
- 126 J. Plößer  
*Bachelor Thesis* (Darmstadt) (2010)
- 127 A. van Blaaderen, J. van Geest, A. Vrij  
*J. Coll. Inter. Sci.* **154** (1992) 481
- 128 G. Bogush, C. Zukoski  
*J. Coll. Inter. Sci.* **142** (1991) 1
- 129 P. Feeney, D. Napper, R. Gilbert  
*Macromolecules* **17** (1984) 2520
- 130 D. Nagao, T. Satoh, M. Konno  
*J. Coll. Inter. Sci.* **232** (2000) 102
- 131 H. Giesche  
*J. Eur. Cer. Soc.* **14** (1994) 189
- 132 K. Rao, K. El-Hami, T. Kodaki, K. Matsushige, K. Makino  
*J. Coll. Inter. Sci.* **289** (2005) 125
- 133 K. Nozawa, H. Gailhanou, L. Raison, P. Panizza, H. Ushiki, E. Sellier, J. Delville, M. Delville  
*Langmuir* **21** (2005) 1516
- 134 S. Sadasivan, A. Li, D. Rasmussen  
*J. Sol-Gel Sci. Tec.* **12** (1998) 5
- 135 G. De, B. Karmakar, D. Ganduli  
*J. Mater. Chem.* **10** (2000) 2289

- 
- 136 T. Okubo, T.Miyamoto, K. Umemura, K. Kobayashi  
*Coll. Polym. Sci.* **279** (2001) 1236
- 137 D. Nagao, E. Mine, Y. Kobayashi, M. Konno  
*J. Chem. Eng. Jap.* **37** (2004) 905
- 138 W. Ming, D. Wu, R. van Benthem, G. de With  
*Nano Lett. Supp.* **5** (2005) 2298
- 139 Park  
*J. Cer. Proc. Res.* **7** (2006) 83-89
- 140 A. van Helden, J. Jansen, A. Vrij  
*J. Coll. Inter. Sci.* **81** (1981) 354-368
- 141 P. Spahn  
*Dissertation, Darmsatdt* (2008)"
- 142 R. Badley, W. Ford, F. McEnroe, R. Assink  
*Langmuir* **6** (1990) 792
- 143 B. Arkles  
*Chemtech* **7** (1977) 766
- 144 A. van Blaaderen, A. Vrij  
*J. Coll. Inter. Sci.* **156** (1993) 1
- 145 D. Donescu, R. Somoghi, C.Petcu, M. Corobea, R. Ianchis, C. Nistor  
*U.P.B. Sci.Bull., Series B* **70** (2008) 39
- 146 <http://www.iop.org/EJ/article/0953-8984/10/27/001/cm1002711.htm> (2008)
- 147 W. Preusser, C. Gierl, A. Rainer  
*J. Oberflächentechnik* **10** (2002)
- 148 G. Whitesides, J. Drelich, J. Miller, A. Kumar  
*Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **93** (1994) 1
- 149 M. Morra, E. Occhiello, F. Garbassi  
*Am. Chem. Soc. Lett.* **5** (1988) 872
- 150 A. Shastri, M.Case, K. Böhringer  
*Langmuir* **22** (2006) 6161
- 151 K. Wier, T. McCarthy  
*Langmuir* **22** (2006) 2433
- 152 A. Nakajima, K. Hashimoto, T.Watanabe  
*Monatshefte für Chemie* **132** (2001) 31
- 153 S. Lai  
*Bachelor Thesis, Leiden* (2003)

- 
- 154 S. Palzer, C. Hiebl, K. Sommer, H. Lechner  
*Chemie Ingenieur Technik* **73** (2001) 1033
- 155 A. Alafuma, D. Quéré  
*Nature Materials* **2** (2003) 457
- 156 I. Langmuir  
*Proc. Nat. Acad. Sci.* **14** (1928) 627
- 157 FusEdWeb  
CPEP Fusion Chart (1996)"
- 158 M.Okouchi, Y. Yamaji, K. Yamauchi  
*Macromolecules* **39** (2006) 1156
- 159 A. Synytska, L. Ionov, V. Dutschk, S. Minko, K-J. Eichhorn, M. Stamm, K. Grundke  
*Progr. Coll. Polym. Sci.* **132** (2005) 13
- 160 E. Finlayson, P. Spahn, D. Snoswell, G. Yates, A. Kontogeorgos, A. Haines, G. Hellmann, J. Baumberg  
*Adv. Mater.* **23** (2011) 1540
- 161 T. Ruhl, P. Spahn, G. Hellmann  
*Polymer* **44** (2003) 7625
- 162 T. Ruhl, G. Hellmann  
*Macromol. Chem. Phys.* **202** (2001) 3502
- 163 F. Li, D. Josephson, A. Stein  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **123** (2011) 378
- 164 T. Ruhl, P. Spahn, H. Winkler, G. Hellmann  
*Macromol. Chem. Phys.* **205** (2004) 1385
- 165 T. Ruhl, P. Spahn, C. Hermann, C. Jamois, O. Hess  
*Adv. Funct. Mater.* **16** (2006) 885
- 166 K. Koch, H. Bohn, W. Barthlott  
*Langmuir* **25** (2009) 14116
- 167 C. Graf, A. Van Blaaderen  
*Langmuir* **18** (2002) 524"
- 168 [www.adunnphotography.com](http://www.adunnphotography.com) (2012)
- 169 C. Monteux, F. Lequeux  
*Langmuir* **27** (2011) 2917
- 170 <http://www.opalaustaliacomau.ozstaging.com/content/opal-2-4-lg.jpg> (2006)
- 171 D. Owens, R. Wendt  
*J. Appl. Sci.* **13** (1969) 1741

- 
- 172 M. Retsch, Z. Zhou, S. Rivera, M. Kappl, X. Zhao, U. Jonas, Q. Li  
*Macromol. Chem. Phys.* **210** (2009) 230
- 173 D. Braun, V. Legradic  
„Strukturaufklärung der Methylolmelamine“, Wiley-VCH, Weinheim (1973)
- 174 A. Renner  
*Makromol. Chem.* **120** (1968) 68
- 175 Akademie der Wissenschaften  
DD 224 602 A1 (1985)
- 176 Merck Patent GmbH  
WO 03/074580 A1 (2003)
- 177 H. Follmann, D. Hoffmann, W. Sliwka, BASF AG  
EP 5162486 (1991)
- 178 Merck Patent GmbH  
EP 030 2021 (2003)
- 179 R.W. Pekala  
US 5081163 (1992)
- 180 A. Kübelbeck  
DE 102005022370 A1 (2006)
- 181 P.I. Zubov, T.A. Vorbeva, I.N. Voldavets  
*Kolloidnyi Zhurnal* **32** (1970) 609  
Übersetzt vom Institut of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the USSR
- 182 J. Eckerich  
*Dissertation*, Darmsatdt (2013)
- 183 O. Grimm  
*Bachelor Thesis* (Darmstadt) (2011)
- 184 <http://www.microparticles.de/eigenschaften.html> (2012)
- 185 P. Jiang, J. Bertone, K. Hwang, V. Colvin  
*Chem. Mater.* **11** (1999) 2132
- 186 P. Jiang  
*Chem. Mater.* **13** (1999) 389
- 187 K. Dittmann  
*Diplomarbeit*, Greifswald (2005)

---

## 14 Abbildungen

Abb. 1.1.	Beispiele selbstreinigender Pflanzenblätter <sup>[1-3]</sup> .....	2
Abb. 1.2.	Wassertropfen auf Lotusflächen (a) auf glatter Fläche, (b) mit aufgenommenen Rußpartikeln und (c) mit gereinigter Rollspur .....	2
Abb. 1.3.	Lotusblatt: (a) Noppen, (b) epicuticulare Feinstruktur <sup>[3]</sup> .....	3
Abb. 1.4.	Blattstrukturen des Lotus-Typs <sup>[3,4]</sup> .....	3
Abb. 1.5.	REM-Aufnahme eines Himbeerpartikels .....	4
Abb. 1.6.	Fassade (a) ohne und (b) mit selbstreinigenden Eigenschaften.....	5
Abb. 1.7.	Behälter und Container .....	6
Abb. 2.1.	Wassertropfen mit sinkendem Benetzungsgrad .....	7
Abb. 2.2.	Wassertropfen auf Schrägen: (a) gleitender, (b) rollender Tropfen .....	8
Abb. 2.3.	Benetzungsmechanismen: (a) homogen, (b) heterogen .....	8
Abb. 2.4.	Wassertropfen (a) auf, (b) unter einem Blatt der Kapuzinerkresse.....	9
Abb. 3.1.	Polystyrol-Opalschichten mit konstantem Partikelabstand <sup>[47]</sup> .....	11
Abb. 3.2.	Photolithographische Strukturen (a) eines Resists <sup>[51,52]</sup> , (b) eines Si-Wafers <sup>[53]</sup> .....	11
Abb. 3.3.	Faserstrukturen: (a)CNTs <sup>[54]</sup> , (b) Silizium-Nanodrähte <sup>[55]</sup> .....	11
Abb. 3.4.	Elektrogesponnene Fasern: (a) Silika <sup>[61]</sup> , (b) PEO <sup>[62]</sup> .....	12
Abb. 3.5.	(a) geätzte PP-Fläche mit PTFE-Sputterung <sup>[65]</sup> , (b) PE-Strukturierung durch inhomogene Katalysatorverteilung <sup>[66]</sup> .....	12
Abb. 3.6.	doppelskalige Strukturen (a) PS-Opale mit CNT-Fasern <sup>[74]</sup> , (b) wachsbeschichtete Epoxyharzzylinder <sup>[72]</sup> .....	13
Abb. 4.1.	Sumpfreis (hygroryza aristata) <sup>[4]</sup> .....	14
Abb. 4.2.	Himbeer (a) –partikel, (b) –frucht.....	14
Abb. 4.3.	Oberflächenfunktionalisiertes Polystyrol-Partikel als Kern für eine aufwachsende SiO <sub>2</sub> -Hülle .....	15
Abb. 4.4.	Additionsreaktion eines Epoxids und eines Amins .....	16
Abb. 4.5.	Schema des Aufbaus und der Verankerung der Himbeerpartikel.....	16
Abb. 4.6.	Himbeerpartikel (a) Einzelpartikel,(b) Trocknungsschicht <sup>[96]</sup> .....	17
Abb. 4.7.	Reinigung rußbestäubter ultrahydrophober Himbeeroberflächen durch fallende und rollende Wassertropfen <sup>[96]</sup> .....	17
Abb. 4.8.	Himbeerschicht mit schwebendem Wassertropfen.....	18
Abb. 4.9.	Kern- und Dekorperlen der Mikro- und Makrohimbeerpartikel dieser Arbeit .....	19
Abb. 4.10.	Verbesserung der Dekor-Anbindung durch (a) Kernwachstum und (b) anorg. Schutzhaut.....	20



Abb. 4.11.	Oberflächenstruktur mit zur Hälfte freigelegten Himbeerpartikeln .....	20
Abb. 5.1.	Schematische Darstellung des Pyrolyseprozesses in der Knallgasflamme mit Beispielfractionen .....	23
Abb. 5.2.	REM-Aufnahme von Aerosil Ox50 <sup>[103]</sup> .....	23
Abb. 5.3.	Hydrolyse und Kondensation von Kieselsäureestern .....	24
Abb. 5.4.	Kieselsäureester (a) Tetramethoxy-, (b) Tetraethoxysilan.....	25
Abb. 5.5.	Polykondensation des Kieselsäureester TEOS (a) im Säuren und (b) im Basischen.....	26
Abb. 5.6.	Herstellungsprozesse ausgehend von einem Sol aus Nano-Silikapartikeln .....	26
Abb. 5.7.	Extrem poröse Aerokörper <sup>[119]</sup> .....	27
Abb. 5.8.	Kondensation von TEOS im Basischen zu Silikaperlen .....	27
Abb. 5.9.	Konzentrationsverlauf des Präpolymers über die Zeit nach LaMer .....	28
Abb. 5.10.	TEM-Aufnahme monodisperser Silikaperlen .....	29
Abb. 5.11.	Modelle von (a) LaMer, (b) Bogush und (c) van Blaaderen .....	29
Abb. 5.12.	Einfluss der Ammoniakkonzentration und des Wassergehalts auf die Partikelgröße <sup>[120]</sup> .....	30
Abb. 5.13.	Einfluss der Temperatur auf die Partikelgröße für (a) Mikroperlen und (b) Nanoperlen .....	32
Abb. 5.14.	Silikaperlen bei (a) 65 °C, (b) 30 °C .....	32
Abb. 5.15.	REM-Aufnahmen: (a) Kern (400 nm, 45 °C), (b) Dekor (80 nm, 55 °C), Körnung auf den Perlen in (b): Artefakte der Gold-Sputterung.	33
Abb. 5.16.	TEM-Aufnahmen des stufenweisen Partikelwachstums über 14 Stufen <sup>[141]</sup> .....	34
Abb. 5.17.	TEM-Aufnahme von Perlen nach (a) der ersten, (b) zweiten Stufe .....	35
Abb. 5.18.	Organosilane: (a) Tridecafluorooctyltrichlorsilan (PFOS), (b) Octadecyl-, (c) Aminopropyl-, (d) Glycidoxypentyl-, (e) Methacryloxypropyltrimethoxysilan .....	36
Abb. 5.19.	Kupplungsreaktion der funktionalisierten Silikaperlen zu den Himbeerpartikeln .....	37
Abb. 5.20.	Beispiel für Abb. 5.19 .....	37
Abb. 5.21.	Alle Reaktionen der Epoxykupplung.....	38
Abb. 5.22.	Gaschromatogramm der Modellreaktion vor (t=0) und nach vollständiger (t=∞) Reaktion .....	39
Abb. 5.23.	Kinetische Auswertung: (a) Flächen der Peaks aus Abb. 5.22 (b) Kinetik nach Abb. 5.21, Kurven nach Gl. 5.3.....	39
Abb. 5.24.	Umsatzkurve bei verschiedenen Anfangskonzentrationen .....	41
Abb. 5.25.	Reaktion von Epoxybutan und Hexylamin und der Nebenreaktion von Epoxybutan mit Ammoniak .....	41

Abb. 5.26.	Umsatzkurven von Produkt und Nebenprodukt mit (rot) und ohne (schwarz) Ammoniak.....	41
Abb. 5.27.	TEM-Aufnahme eines Produkts aus Himbeerpartikeln.....	42
Abb. 5.28.	Hochaufgelöste REM-Aufnahme von Mikrohimbeerpartikeln .....	43
Abb. 6.1.	Kontaktwinkel am Dreiphasenkontaktpunkt.....	44
Abb. 6.2.	Wassertropfen auf einer Schräge für (a) hydrophobe und (b) ultrahydrophobe Oberflächen.....	45
Abb. 6.3.	Wassertropfen (a) vor und (b) nach dem Absetzen auf eine hydrophobe Oberfläche .....	45
Abb. 6.4.	Kontaktwinkelmesser DSA 100 der Firma Krüss.....	46
Abb. 6.5.	Wassertropfen auf einer (a) hydrophoben und (b) ultrahydrophoben Oberfläche.....	46
Abb. 6.6.	Wassertropfen mit eingetauchter Kanüle wird beim Vergrößern gestaucht und beim Verkleinern gelangt <sup>[96]</sup> .....	47
Abb. 6.7.	Liegender Tropfen, beim Aufbringen gestaucht ( $\theta_{\text{down}}$ ) und beim Abziehen gelangt ( $\theta_{\text{up}}$ ).....	47
Abb. 6.8.	Benetzung einer Oberfläche nach (a) Wenzel und (b) Cassie.....	48
Abb. 6.9.	Temperatur- und Dichtebereiche für verschiedene Plasmen <sup>[157]</sup> .....	50
Abb. 6.10.	Plasmakammer Diener Pico .....	51
Abb. 6.11.	Hydrophobierung der originalen Himbeeroberfläche (oben links): (a) Hitzeschockverfahren, (b) CVD-Verfahren mit Organosilanen.....	53
Abb. 6.12.	Kristalline Kugelschichten: (a) Silikaperlen, (b) Äpfel auf Wasser .....	54
Abb. 6.13.	Reflektion am Gitter kristalliner Perlen: (a) Synthese-, (b) Naturopal <sup>[170]</sup> .....	55
Abb. 6.14.	SiO <sub>2</sub> -Perlenschicht nach schnellstmöglichem Trocknen.....	55
Abb. 6.15.	Wassertropfen und Kontaktwinkel auf einer PFOS-beschichteten (a) Glasfläche, (b) geordneten Perlenschicht, (c) ungeordneten Perlenschicht.....	56
Abb. 6.16.	Rakeln: (a) Rakel (R.D.S. Webster, RDS26), (b) Prozess .....	56
Abb. 6.17.	Glasobjektträger nach Horizontaltrocknung von Himbeer-Dispersionen unterschiedlicher Feststoffkonzentration <sup>[171]</sup> .....	57
Abb. 6.18.	REM-Aufnahme einer horizontal-getrockneten Schicht aus einer 5.5 Gew%igen Dispersion .....	58
Abb. 6.19.	Gerakelte Schichten auf (a) Glas, (b) Polycarbonat, (c) Polystyrol.....	58
Abb. 6.20.	Wassertropfen auf hydrophobierten Himbeerflächen auf (a) Glas, (b) Polycarbonat, (c) Polystyrol .....	59
Abb. 6.21.	Zerklüftete Rakelschicht von Himbeerpartikeln aus Abb. 6.19 .....	59
Abb. 6.22.	Fließschema bei der Schleuderbeschichtung <sup>[141]</sup> .....	60
Abb. 6.23.	Gespincoatete Himbeerschichten, grün: ultrahydrophob, rot: hydrophob .....	60

Abb. 6.24.	REM-Aufnahme einer Schicht aus einer hochverdünnten Dispersion ..	61
Abb. 6.25.	REM-Aufnahme einer aufgeschleuderten Himbeerpartikelschicht aus 10 Gew%iger Dispersion .....	61
Abb. 6.26.	Vertical Deposition: (a) Versuch, (b) Schema des Aufziehens .....	62
Abb. 6.27.	Tauchbeschichtete Träger nach (a) 10, (b) 50, (c) 100 dips.....	63
Abb. 6.28.	Tauchbeschichtete Proben auf (a) Glas, (b) Polycarbonat und (c) Polystyrol.....	63
Abb. 6.29.	REM-Aufnahme einer zerklüfteten Himbeerpartikelschicht nach Tauchbeschichtung .....	64
Abb. 6.30.	Ein rollender Wassertropfen nimmt Ruß auf der Oberfläche einer ultrahydrophoben Himbeerpartikel-Schicht auf.....	65
Abb. 6.31.	Wie in Abb. 6.29, aber mit einem Milchtropfen .....	65
Abb. 6.32.	Himbeerschicht (a) vor und (b) nach 10-maligem Überwischen .....	66
Abb. 6.33.	Wassertropfen und Kontaktwinkel auf einer Himbeerpartikelschicht (a) vor und (b) nach 10-maligem Wischen.....	67
Abb. 7.1.	Vergleich der Grobheitsskala in Schichten: (a) Partikelabstand von Makrohimbeer-, (b) Strukturrauheit in Mikrohimbeer-Schichten .....	68
Abb. 7.2.	Polykondensation von Melamin mit Formaldehyd .....	69
Abb. 7.3.	Brückenbildungen beim Melamin, Formaldehyd-Prozess.....	69
Abb. 7.4.	Trimethylolmelamin aus Melamin und Formaldehyd .....	70
Abb. 7.5.	REM-Aufnahme von MF-Partikeln.....	71
Abb. 7.6.	Löslichkeit von TMMAE bei verschiedenen Temperaturen <sup>[183]</sup> .....	71
Abb. 7.7.	Durchmesser der MF-Perlen (bei 80 °C und 7 g/L TMMAE) <sup>[183]</sup> .....	72
Abb. 7.8.	TEM–Aufnahmen von MF-Partikeln mit (a) 3, (b) 0.2 µm .....	73
Abb. 7.9.	Partikelgröße als Funktion der TMMAE-Konzentration .....	73
Abb. 7.10.	MF-Produkte: (a) große Partikel und Sekundärpartikel, (b) Detailaufnahme der Sekundärpartikel.....	74
Abb. 7.11.	MF-Produkt: (a) mit (TEM), (b) ohne Sekundärpartikel (REM) .....	74
Abb. 7.12.	Kopplung einer SiO <sub>2</sub> -Dekorperle und eines MF-Kerns .....	75
Abb. 7.13.	Hochaufgelöste REM-Aufnahmen von Makrohimbeerpartikeln .....	76
Abb. 7.14.	Produkt ohne Lösemittelaustausch (TEM) .....	77
Abb. 7.15.	Makrohimbeerpartikel, hergestellt ohne Lösemitteltausch.....	77
Abb. 8.1.	REM-Aufnahmen eines Mikrohimbeerpartikels: fragile Anbindung der Dekor- an die Kernperlen .....	78
Abb. 8.2.	Makrohimbeerpartikel (a) vor und nach (b) 5, (c) 10 min Ultraschallbehandlung in Dispersion .....	79
Abb. 8.3.	Verfahren zur Stabilisierung der Himbeerarchitektur: (a) Kernwachstum, (b) Silikahülle .....	80

Abb. 8.4.	Himbeerpartikel (a) vor und (b) nach reaktiviertem Kernwachstum.....	81
Abb. 8.5.	Himbeerpartikel mit teilweise oder gänzlich abgerissenen Dekor- perlen, erkennbar an den hinterlassenen Vertiefungen, nach (a) 5 und (b) 10 min Ultraschallbehandlung.....	81
Abb. 8.6.	SiO <sub>x</sub> -beschichtete MF-Perlen .....	83
Abb. 8.7.	MF-Perlen mit einer SiO <sub>x</sub> -Hülle, Pfeile: Riss und Lücke .....	83
Abb. 8.8.	Makrohimbeerpartikel mit einer noch zu dicken SiO <sub>x</sub> -Schicht, die die Himbeerstruktur teilweise verschleiert.....	84
Abb. 8.9.	Himbeerpartikel mit SiO <sub>x</sub> -Beschichtung, erkennbar an Partikeln, deren MF-Kern herausgerissen wurde .....	84
Abb. 8.10.	Makro-Himbeerpartikel mit SiO <sub>x</sub> -Schicht, in der Vergrößerung erkennbar an einer kleinen Lücke .....	85
Abb. 8.11.	REM-Aufnahme eines Himbeerpartikels mit SiO <sub>x</sub> -Hülle.....	85
Abb. 8.12.	TEM-Aufnahme eines durchgeschnittenen Himbeerpartikels mit teilweise abgelöster SiO <sub>x</sub> -Hülle (Pfeil) .....	86
Abb. 8.13.	Himbeerpartikel mit SiO <sub>x</sub> -Schutzhülle, nach 10 min Ultraschall unverändert .....	86
Abb. 8.14.	Wassertropfen: (a) Polycarbonat, (b) Polystyrol, (c) Glas.....	87
Abb. 8.15.	REM-Aufnahme einer Rakelschicht von stabilisierten Makrohimbeerpartikeln auf Glas mit Angabe der StrukturgröÙheit .....	87
Abb. 8.16.	Gleiches Strukturprinzip der Mikrohimbeer- und Makrohimbeer- Schichten.....	88
Abb. 8.17.	Springender Wassertropfen auf einer ultrahydrophoben Schräge.....	88
Abb. 8.18.	Wassertropfen auf ultrahydrophob ausgestattetem Uhrglas und Rußaufnahme nach leichtem Taumeln.....	89
Abb. 8.19.	Stabilisierte Himbeerpartikel nach 50-fachem Wischen über die Oberfläche.....	90
Abb. 8.20.	Kontaktwinkel einer 50-fach gewischten Schicht stabilisierter Himbeerpartikel .....	90
Abb. 8.21.	Oberfläche einer 50-fach gewischten Schicht stabilisierter Himbeerpartikel, Pfeil: Wischrichtung .....	91
Abb. 9.1.	Extrusion eines Partikel-SAN-Composits und Plasmaätzen.....	92
Abb. 9.2.	Fotos des (a) Mikroextruders und eines (b) spritzgegossenen Probekörpers.....	92
Abb. 9.3.	TEM-Aufnahme eines Ultradünnschnitts des Extrusionsstrangs .....	93
Abb. 9.4.	REM-Aufnahmen von Silikaperlen in SAN (75 Gew%) (a) vor und (b) nach 10 min im Sauerstoffplasma.....	94
Abb. 9.5.	SiO <sub>2</sub> -Perlen: (a) Ethanol dispersion, (b) Pulver, (c) Pulver im Ethanol und (d) nach Aufschütteln.....	94
Abb. 9.6.	Himbeerpartikel, nach Extrusion intakt im SAN eingebettet .....	95

Abb. 9.7.	Himbeerpartikel in einer Bruchkante und ihr Negativ in der Gegenkante.....	95
Abb. 9.8.	Durchschnitt durch ein SiO <sub>x</sub> -umhülltes Himbeerpartikel, rot: SiO <sub>x</sub> -Schicht um den Kern und um eine Dekorperle.....	96
Abb. 10.1.	Monomere (a) Hydroxyethylacrylatether,(b) Initiator 2-Hydroxy-2-Methylpropionphenon (Darocur 1173) und (c) 3-Methacryloxypropyl-tris(trimethylsiloxysilan).....	97
Abb. 10.2.	Himbeerschicht nach Plasmaabtrag.....	98
Abb. 10.3.	Entwicklung des Kontaktwinkels mit steigender Silanmenge im Polymer.....	99
Abb. 10.4.	Aufgeschleuderte Partikelschichten, Drehgeschwindigkeit (a) 2000 U/min, (b) 4000 U/min.....	99
Abb. 10.5.	Schleuderschicht nach (a) 0, (b) 5, (c) 10 und (d) 15 min im Sauerstoffplasma.....	100
Abb. 10.6.	REM-Aufnahme einer dichtgepackten Monolage aus unstabilisierten Himbeerpartikeln in der Polymermatrix nach Plasmaätzen und Hydrophobierung.....	101
Abb. 10.7.	Schicht aus Abb. 10.6 nach 1 min unter einem Wasserstrahl.....	102
Abb. 10.8.	Tropfen und Kontaktwinkel auf einer Himbeerschicht (a) vor und (b) nach dem Abrieb durch einen Wasserstrahl.....	102
Abb. 10.9.	Aufgeschleuderte Monolage: (a) original, (b) nach 5, (c) 10 min Plasmaätzen.....	103
Abb. 10.10.	Einzelperlen nach (a) 5 min, (b) 10 min Plasmaätzen.....	104
Abb. 10.11.	Dichtgepackte Monolage der Himbeerpartikel nach Abätzen des Polymers.....	105
Abb. 10.12.	Kontaktwinkelmessungen (a) vor und (b) nach zehnfachem Wischen.....	105
Abb. 10.13.	Zerklüftete Schleuderschicht stabiler Himbeerpartikel nach 50-fachem Wischen.....	106
Abb. 10.14.	Kontaktwinkel auf der Schicht aus Abb. 10.13: (a) vor und (b) nach 50-fachem Wischen.....	107
Abb. 12.1.	Spincoater vom Typ Spin 150 der Firma Polos.....	120
Abb. 12.1.	Laborextruder Micro 5 der Firma DSM Xplore.....	123
Abb. 12.3.	Kontaktwinkelmesser DSA 100 der Firma Krüss.....	129
Abb. 12.4.	GC TraceGC der Firma ThermoFinnigan.....	130

---

## 15 Tabellen

Tab. 5.1.	Reaktionsansätze für Kern- und Dekorperlen.....	31
Tab. 5.2.	Reaktionstemperaturen und Perlendurchmesser der Kern- und Dekorperlen.....	31
Tab. 12.1.	Produktzusammensetzungen für (a) Nanopartikel und (b) Mikropartikel.....	114
Tab. 12.2.	Partikelgröße nach Monomermenge .....	116
Tab. 12.3.	Zusammensetzung der Monomerdispersion .....	121
Tab. 12.4.	Zusammensetzung der Monomerdispersion .....	122

Christian Schrautzer  
Hölderlinstr. 1a  
60316 Frankfurt

23.10.2012

### Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Christian Schrautzer



Christian Schrautzer  
Hölderlinstr. 1a  
60316 Frankfurt

23.10.2012

### Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Christian Schrautzer

# Bildungsweg

## Christian Schrautzer

<b>Adresse</b>	Hölderlinstr. 1a 60316 Frankfurt a.M.
----------------	--

<b>Geboren</b>	23.06.1981
----------------	------------

## Bildungsweg

<b>1987 – 1989</b>	Grundschule Deutsche Schule Seoul, Südkorea
--------------------	---

<b>1989 - 1992</b>	Grundschule Friedrichsdorf
--------------------	----------------------------

<b>1992 - 2001</b>	Philipp-Reis-Schule, Friedrichsdorf Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
--------------------	---

<b>2001 - 2002</b>	Grundwehrdienst 3./ Fernmelderegiment 920, Kastellaun
--------------------	---

<b>2002 – 2008</b>	Technische Universität Darmstadt Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. M. Rehahn „Submikroskopische Strukturhierarchien für ultrahydrophobe Oberflächen“
--------------------	---

<b>2008 - 2012</b>	Anfertigung der Dissertation in Makromolekularer Chemie „Ultrahydrophobe mikrostrukturierte Oberflächen“ in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Rehahn unter der wissenschaftlichen Anleitung von Dr. habil. G.P. Hellmann.
--------------------	---